АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

59867—62793

*

№ 18 1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42-Б

P

Pe

598
(I
C
(i
И
мен
598
L
1
K
co
598
M
1
I
598
м
d
I
I
598
T
T
(
I
598
м
д
I
598
т
м
c
I
598
щ
(1
59

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский*, УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *Е. А. Терентьева*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ: *Д. А. Бочвар, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 59867—62793 **№ 18** **25 сентября 1957 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

59867. Эволюция химических понятий. Фишер (Der Wandel chemischer Begriffe. Fischer Ernst), Chem. Labor und Betrieb, 1957, **8**, № 5, 186—196 (нем.)

Исторический очерк. Рассматриваются понятия элемента, радикала, к-ты и сродства. Д. Т.

59868. Иоганн Тобиас Ловиц. Рёрш (Johan Tobias Lowitz (1757—1804). Rörsch A.), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 17, 189 (голл.)

Краткий очерк о Т. Е. Ловице в связи с 200-летием со дня рождения. Д. Т.

59869 К. К пятидесятилетию со дня смерти Д. И. Менделеева. Танака (メンデレエフ歿後50年・田中實）,化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, **10**, № 1, 45—47 (японск.)

59870. Менделеев — создатель периодической системы элементов. Хейниш (Mendelejew, der Schöpfer des periodischen Systems der Elemente. Heinisch Kurt F.), Universum, 1957, **12**, № 4, 116—119 (нем.)

К 50-летию со дня смерти. Д. Т.

59871. Великий русский ученый Д. И. Менделеев. Тимофеев В. (Бөек рус галиме Д. И. Менделеев. Тимофеев В.), Совет мэктэбе, 1957, № 2, 47—53 (тат.)

К 50-летию со дня смерти. Д. Т.

59872. Научный труд Д. И. Менделеева. Воденичаров, Илиев (Научното дело на Д. И. Менделеев. Воденичаров Ил., Илиев П.), Природа (Бълг.), 1957, **6**, № 1, 96—99 (болг.)

К 50-летию со дня смерти. Д. Т.

59873. О Тадеуше Годлевском (1878—1921), основателе первой лаборатории по радиоактивности в Польше. Межецкий (A Tadeuszu Godlewskim założycielu pierwszej pracowni promieniotwórczej w Polsce. Mierzecki Roman), Kosmos (Polska), 1957, **B3**, № 1, 37—41 (польск.)

К 50-летию со дня основания лаборатории. Д. Т.

59874. Константин Каэтанович Гедройц. Странский (Константин Каетанович Гедройц. Странски Иван), Природа (Бълг.), 1957, **6**, № 1, 94—96 (болг.)

Популярный очерк научной деятельности выдающегося почвоведа и агрохимика акад. К. Э. Гедройца (1872—1932). Д. Т.

59875. Якоб Оли. Крёйт (Dr. Jacob Olie. Kruyt H. R.), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 2, 9—10 (голл.)

Некролог Я. Оли (1879—1955) — химика-неорганика и аналитика, быв. директора Нидерландской рыбопромышленной экспериментальной станции. Д. Т.

59876. К шестидесятилетию академика Семена Исааковича Вольфковича. Кусков В. К., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 188—191

См. также РЖХим, 1957, 18054, 25645, 36693.

59877. Лауреат Нобелевской премии академик Николай Николаевич Семенов. Эмануэль Н. М., Вестн. Моск. ун-та, Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 182—187

См. также РЖХим, 1957, 33401, 33402, 36694, 36695, 40189.

59878. Логарифмическая треугольная номограмма. Герра (A logarithmic triangular chart. Guerra Jorge), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 10, 518—519 (англ.)

Описана номограмма для уравнения состояния идеального газа, рекомендуемая для учебных целей (ознакомление учащихся с графич. методами; учебное пособие при изучении закона Бойля-Шарля; упрощение расчетов при определении мол. веса по плотности пара). М. Селиванов

59879 К. Химические опыты. Строкаи (Kémiai kisérletek. Sztrókay Kálmán. Budapest, Ifj. Kiadó, 1956, 296 l., 17 ft) (венг.)

59880 К. Неорганическая химия. Учебник для I класса сельскохозяйственной школы. Изд. 2-е, перераб. Швер (Anorganická chémia. Učebnica pre 1. roč. hosp. škôl. 2. preprac. vyd. Schwaer L'udovít. Brat'slava, SPN, 1956, 182 s., il., 5.52 Kčs.) (словацк.)

59881 К. Химическая технология органических веществ. Для III курса техникумов. Изд. 2-е. Димов, Миладинов, Каншев, Савов, Горанов, Панайотов (Органична химична технология. За III курс на техникумите. 2 изд. Димов К., Миладинов П., Каншев К., Савов А., Горанов Ив., Панайотов Ив. София, Нар. просв., 1956, 470 стр., ил., 13.65 лв.) (болг.)

См. также: Статистич. методы 59882. Ат. веса 59883. Периодич. система 59884. Новый минерал 60395. Классификация: почв 60415; углей 61390. История: фото-

графия 60189; органич. химия 60633; стекольное произ-во 61250; синтетич. красители 61700; лекарств. в-ва 61816; бум. произ-во 62251. Персоналия: Арбузов А. Е. 60633; Семенов Н. Н. 60111. Конференции: ядерные р-ции 59892; спектроскопия 59922; коррозия 62610; керамика 61201; газовая пром-сть 61501; органич. красители 61701; научная фотография 61906. Институты: тепло- и хладотехника, гидродинамич. техника 62657; фармация 61815. Преподавание: обучение интендантов продовольств. снабжения 62448; дипломное проектирование, техника безопасности 62790. Учебная лит-ра: физ. химия 59885; химия органич. диэлектриков 60029; проц. и аппар. хим. технологии 62716; фармац. химия 61845. Справочные издания: Гмелин 60347; энциклопедия Ульмана 61018; масла и консист. смазки 61555. Применение вычислит. машин 60263

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

59882. **Статистически-графическая оценка результатов измерений. Эренберг** (Zur statistisch-graphischen Auswertung von Meßergebnissen. Ehrenberg Wolfgang), Z. angew. Phys., 1957, **9**, № 3, 147—151 (нем.)

59883. **Сообщение об атомных весах на 1954—1955 гг. Уичерс. Примечание. Батуэкас** (Informe sobre los pesos atómicos para 1954—1955. Wichers Edward. Comentario. Batuecas T.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1956, **B52**, № 12, 675—684; 685—686 (исп.)

См. РЖХим, 1957, 3422.

59884. **Новая форма периодической таблицы элементов. Паволини** (Nuova forma del sistema periodico degli elementi. Pavolini T.), Chimica, 1957, **33**, № 1, 7—9 (итал.)

59885 К. **Задачи повышенного типа по физической химии. Вулфенден** (Problemas de química física superior. Wolfenden J. H. Trad. Madrid, 1956, 197 p., 62.50 pesos) (исп.)

АТОМНОЕ ЯДРО

Редактор *Г. А. Соколик*

59886. **Спектр *L*-электронов Оже Tl^{208} и Bi^{212}. Бурде, Коэн** (Spectrum of L Auger electrons from $_{81}Tl^{208}$ and $_{83}Bi^{212}$. Burde J., Cohen S. G.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 4, 1085—1092 (англ.)

С помощью β-спектрометра с тонкой магнитной линзой изучен спектр *L*-электронов Оже, испускаемых ThB, находящимся в равновесии с продуктами его распада. Измерен также спектр *L*-электронов Оже, находящихся в совпадении с α-частицами; он приписан главным образом Tl^{208}. Обсуждается и учитывается влияние эффекта отдачи, сопровождающей α-распад, на форму спектра и энергию *L*-электронов Оже. Приведены энергии и интенсивности 15 линий для каждого спектра и дана их классификация.

Из резюме автора

59887. **Ориентация ядер Co^{56}. Часть I. Экспериментальные результаты; определение магнитного момента. Галлахер, Уитл, Бён, Дидденс, Гортер, Стенланд** (Alignment of ^{56}Co nuclei. Part I. Experimental results; determination of magnetic moment. Gallaher L. J., Wittle Ch., Beun J. A., Diddens A. N., Gorter C. J., Steenland M. J.), Commums Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, № 398C, 1—7; Repr.-Physica, 1955, **21**, 177 (англ.)

59888. **Изомерное состояние Ir^{193}. Бём, Мармье** (Isomer in iridium-193. Boehm F., Marmier P.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 3, 974—976 (англ.)

Образец Ir, облученный нейтронами, становится источником γ-излучения с *E* 80,19 *кэв*. Соответствующий переход характеризуется $T_{1/2}$ 11,9 дня и мультипольностью М4. Изомерное состояние приписывается Ir^{193}, образующемуся при двух последовательных захватах нейтронов Ir^{191}. Изучаемый М4-переход может быть интерпретирован как переход из изомерного состояния со спином $(^{11}/_2)(-)$ в основное состояние Ir^{193}. Величина спина $^{11}/_2$ (—) согласуется с термич. результатами, полученными из оболочечной модели ядра.

Е. Филиповский

59889. **Измерения γ,γ-совпадений в спектрах Ir^{192} и Sb^{124}. Пелекис Л. Л., Пелекис З. Э., Бамбэ Л. Я.**, Тр. Ин-та физ. АН ЛатвССР, 1956, **9**, 65—74

Измерялись γ,γ-совпадения в спектрах Ir^{192} и Sb^{124} с помощью двух люминесцентных спектрометров, включенных по схеме совпадений. Более тщательное изучение линии с *E* 2,09 и 0,603 *Мэв* произведено с кристаллами NaJ(Tl), причем установлено, что они находятся в каскаде.

М. Тиссен

59890. **Каскадное γ-излучение 208 и 113 *кэв* Hf^{177}. Штеффен** (Über die 208/113 kev — γ-γ-Kaskade des Hafniums. Steffen K. G.), Z. Phys., 1957, **147**, № 2, 132—140 (нем.)

С помощью люминесцентных счетчиков с NaJ вновь измерена угловая корреляция *W* (Θ) каскадного γ-излучения 208 и 113 *кэв* Hf^{177} с $T_{1/2}$ 6,8 дня. Показано, что спин и четность 3-го возбужденного состояния равны $^9/_2$+. γ-Излучение 208 *кэв* отвечает смеси переходов типа *M*1 и *E*2. При этом три нижних уровня Hf^{177} считаются ротационными. Приведена схема распада.

Резюме автора

59891. **Вопрос сохранения четности при слабых взаимодействиях. Ли, Ян** (Question of parity conservation in weak interactions. Lee T. D., Yang C. N.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 1, 254—258 (англ.)

В работе предлагается ряд экспериментов, с помощью которых становится возможным непосредственно установить несохранение четности состояний ядер и элементарных частиц. Вопрос о несохранении четности впервые возник в связи с тем, что две частицы τ^+ и Θ^+ (*K*-мезоны), будучи тождественными по своим свойствам и обладающие массой 966 m_e, распадались на 2 и 3 π-мезона, являющихся, как известно, псевдоскалярными частицами. Таким образом, принимая, что τ^+ и Θ^+ — два состояния одной частицы, приходилось допускать возможность изменения четности (зеркальное отражение частиц). Подробно описан эксперимент, основанный на изучении углового распределения электронов, излучаемых ориентированными ядрами β-активного Co^{60}. В случае невозможности перехода между состояниями с противоположными четностями кол-во электронов, вылетающих под углами Θ и π — Θ, где Θ — угол между магнитным моментом ядра и моментом электрона, должно быть одинаково. В общем случае угловое распределение имеет вид: $I(\Theta)d\Theta \cong (1 + \alpha\cos\Theta)\sin\Theta d\Theta$, где α — пропорциональна члену взаимодействия между состояниями различной четности.

Г. Соколик

59892. Конференция по ядерным реакциям в Амстердаме. Заключение. Розенфельд (Amsterdam nuclear reactions conference. Conclusions. Rosenfeld L.), Physica, 1956, **22**, № 11, 1115—1123 (англ.)

Заключительный доклад, посвященный анализу ядерных моделей и взаимосвязи между ними, а также сравнению результатов теории с экспериментом. Проведено подробное обсуждение оптич. модели ядра с комплексным потенциалом, позволяющим связать результаты статистич. и оболочечной моделей. В заключение обсуждаются различные приближенные методы, позволяющие исследовать структуру ядра. Г. Соколик

59893 К. Введение в атомную физику. Изд. 4-е. Толанский (Introduction to atomic physics. 4th ed. Tolansky Samuel. Longmans, 1956, 435 pp., ill., 5 doll.) (англ.)

См. также: Радиоактивные изотопы 60063—60109. Др. вопр. 59883.

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

59894. Волновые функции основных состояний He I и H⁻, полученные путем суперпозиции функций центрального поля. Грин, Чандлер, Раш (Ground-state wave functions for He I and H⁻ obtained by the superposition of central field functions. Green Louis C., Chandler Carolyn D., Rush Patricia P.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 6, 1593—1595 (англ.)

Исследуется возможность приближенного представления волновых функций простейших 2-электронных систем He I и H^- в виде суперпозиции ограниченного числа конфигураций, построенных из аналитич. одноэлектронных волновых функций, обладающих центральной симметрией. Пространственная часть приближенной 2-электронной волновой функции строится в виде суммы четырех слагаемых $\psi = \sum_{l=0}^{3}\{\sum_{n'=n(l)}^{m(l)} c(n,\ l;\ n',\ l)\, u(n,\ l;\ n',\ l)\, P_l(\cos\theta)\}$ при $n(l) = l+1$; $m=3$, если $l \leqslant 2$, и $m=4$, если $l=3$; $u(n,\ l;\ n',\ l)$ — нормированное и симметризованное произведение аналитич. радиальных функций $R(n,\ l)$ и $R(n',\ l)$, определенных следующим образом: $R(n,\ l) = N(n,\ l)\, r^{l+1} \exp(-\alpha(n,\ l)\, Z(1s)\, r) \times \times \sum_{\nu=0}^{n-l-1}\{a_\nu r^\nu\}$, где $N(n,\ l)$ — нормировочный множитель; $\alpha(n,\ l)$ и $Z(1s)$ — варьируемые параметры; коэф. a_ν определяются из условия ортогональности функций $R(n,\ l)$ с различными n и с одинаковыми l; $a_0 = 1$; коэф. $c(n,\ l;\ n',\ l)$ также являются варьируемыми параметрами. Вычисленные значения энергии для He I (в ед. $R_{\rm He}hc$): с учетом только первого слагаемого ($l=0$) в выражении ψ $E = -5{,}75468$; наилучшее значение, полученное при учете всех четырех слагаемых, $E = -5{,}79830$; по методу Хартри — Фока $E = -5{,}723$; эксперим. данные $E = -5{,}80756$. Результаты для H^- (энергия в ед. $R_{\rm H}hc$): с учетом только первого слагаемого ($l=0$) $E = -1{,}02741$; наилучшее значение, полученное при учете всех четырех слагаемых, $E = -1{,}05190$. Достаточно точных эксперим. данных нет; теоретич. значение, вычисленное в работе (Henrich L. R., Astrophys. J., 1944, 99, 59): $E = -1{,}05512$. Т. Ребане

59895. Корреляционные энергии в атомах и электронное сродство. Араи, Ониси (Correlation energies in atoms and electron affinities. Arai Tadashi, Onishi Tsuyoshi), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 70—74 (англ.)

Рассматриваются пределы применимости орбитального подхода к вычислению энергии в атомных системах, состоящих из 2, 3 и 4 электронов. Ошибки, связанные с неучтенными взаимодействиями и определяемые как разности значений энергии (эксперим. и полученные по методу Фока), сопоставляются с корреляционными энергиями (между электронами одной орбиты и между различными орбитами). Структура этих ошибок устанавливается с помощью расчетов с различными видами волновых функций отдельных электронов и различными корреляционными функциями, причем предполагается, что корреляция двух электронов с данными состояниями не зависит от того, в какую конфигурацию входит эта пара. Такой упрощенный подход дает, однако, возможность последовательно переходить к рассмотрению более сложных систем. Авторы ограничиваются рассмотрением основных состояний атомов Li, B, C, O и их ионов. Этот метод дает возможность оценить также электронное сродство: для H и Li получено соответственно 0,75±0,01 и 0,66±0,03 *эв*. А. Зимин

59896. Рассеяние быстрых нейтральных частиц. VIII. H — He. Амдур, Мейсон (Scattering of high velocity neutral particles. VIII. H — He. Amdur I., Mason E. A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 630—632 (англ.)

Поставлены опыты по рассеянию атомов H с энергией от 700 до 2100 *эв* в He. Потенциал взаимодействия системы H — He, вычисленный по данным этих измерений, выражается ф-лой $V(r) = 3{,}75 \cdot 10^{-12}\ r^{-3{,}29}$ *эрг* при $1{,}16 < r < 1{,}71$ А. Результаты теоретич. расчета (Часть VII, РЖХим, 1957, 25716) удовлетворительно согласуются с эксперим. данными. Комбинируя величины потенциалов системы H — He с ранее полученными потенциалами системы He — He, находят силы отталкивания между двумя атомами H. Полученная потенциальная кривая находится в хорошем согласии с потенциальной кривой состояния $^3\Sigma$ молекулы водорода, вычисленной теоретически (Hirschfelder J. O., Linnett J. W., J. Chem. Phys., 1950, 18, 130). Я. Фогель

59897. Непрерывный эмиссионный спектр неона в вакуумной ультрафиолетовой области. Танака, Джерса, Ле-Бланк (Continuous emission spectrum of neon in the vacuum ultraviolet region. Tanaka Y., Jursa A. S., LeBlanc F. J.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 1, 105 (англ.)

В спектре Ne, возбуждаемого конденсированным разрядом в вакуумном У—Ф, обнаружено 2 континуума. Первый континуум, наблюдавшийся и ранее (РЖХим, 1956, 45979), возникает при давлении Ne 20 *мм* рт. ст. и располагается в области от резонансных линий (736 и 744 А) до 790 А. На него накладываются несколько диффузных полос. При давлении Ne ~ 60 *мм* рт. ст. появляется второй континуум с максимумом интенсивности при 825 А. При максимально возможном давлении (~350 *мм* рт. ст.) оба континуума сливаются, а длинноволновая часть непрерывного спектра распространяется до 1050 А. Отмечается большое сходство между свойствами и условиями возникновения континуумов в спектре Ne и в спектрах других инертных газов (Хо, Kr, Or, He). Происхождение континуумов в спектре Ne также может быть объяснено предложенной ранее теорией (РЖХим, 1956, 22814). К. Петров

59898. Атомный спектр плутония. Стриганов А. Р., Коростылева Л. А., Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 8, 957—964

Спектр Pu исследовался в области длин волн 2500—7000 А. Pu возбуждался в дуге переменного тока между Cu-электродами, помещенными в стеклянную герметич. камеру. Обнаружено 966 линий Pu. Приводится список «последних» линий Pu, которые рекомендуются для

качеств. и колич. спектрального анализа. Установлена принадлежность 422 линий Pu либо к нейтральному, либо к ионизированному атому. Л. Коростылева

59899. **Штарковское уширение бальмеровских линий при больших плотностях электронов. Гримм** (Starkeffekt-Verbreiterung der Balmer-Linien bei grossen Elektronendichten. Griem H.), Z. Phys., 1954, **137**, № 3, 280—294 (нем.)

Исследованы контуры бальмеровских линий при больших плотностях электронов. В качестве источника света применялась дуга, стабилизированная водой, сила тока дуги 15—160 *а*. Для истолкования эксперим. результатов проведено теоретическое рассмотрение влияния на уширение линий электрич. полей не только ионов, но и электронов. На основании этого предсказаны профили исследуемых линий. Результаты теоретич. расчетов находятся в хорошем согласии с экспериментом. Рассчитанная плотность электронов оказалась несколько меньше (но одного порядка), чем плотность электронов, рассчитанная согласно теории Гольтсмарка. Измерена асимметрия линии H_β и смещение линии H_γ и дано теоретич. объяснение этим эффектам. Из резюме автора

59900. **О штарковском уширении высших бальмеровских линий. Хенкель** (Über die Starkeffekt-Verbreiterung höherer Balmer-Linien. Henkel Wolf-Dieter), Z. Phys., 1954, **137**, № 3, 295—308 (нем.)

Исследованы контуры линий от H_β до H_ξ, наблюдающихся при электрич. разряде в водороде. Опыты проводились в интервале давл. 25—75 *мм* рт. ст. и при силах тока вплоть до 200 *а*. Расчет микрополей по контурам линий бальмеровской серии по теории Гольтсмарка приводит к значениям напряженностей полей, которые зависят от главного квантового числа рассматриваемой линии. Это обусловлено тем, что в теории Гольтсмарка учитывается только уширение за счет полей, создаваемых ионами, а поле электронов не принимается во внимание. Особенно осуществлен учет электронного поля для высших членов серии. Из ряда измерений можно определить граничную напряженность поля, при которой существенно влияние электронов. Результаты согласуются с оценками, данными Гримом (см. пред. реф.). Из резюме автора

59901. **Эмиссия в окрестности краев поглощения рентгеновских *L*-спектров редкоземельных элементов. Сакелларидис** (Émissions au voisinage des discontinuités d'absorption dans la région *L* des spectres *X* des terres rares. Sakellaridis Paul), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 4, 271—273 (франц.)

Исследованные эмиссионные полосы $\gamma_4\gamma_4'$, $L_I O_{IV, V}$ (вблизи края L_I), γ_6 и γ_8' (вблизи края L_{II}), β_5 и β_7' (вблизи края L_{III}) полуторных окислов Eu, Gd, Tb, H и Tu обнаружили с коротковолновой стороны весьма сложную мультиплетную структуру. Р. Баринский

59902. **Микроволновая техника определения тонкой структуры атома гелия. Лэмб** (Microwave technique for determining the fine structure of the helium atom. Lamb Willis E., Jr), Phys. Rev., 1957, **105**, № 2, 559—572 (англ.)

Предложена новая техника микроволновой спектроскопии, пригодная для наблюдения возбужденных состояний с коротким временем жизни. При возбуждении атомов электронной бомбардировкой близко расположенные энергетич. уровни оказываются заполненными неодинаково. Излучение, возникающее при выравнивании уровней, имеет угловое распределение и поляризацию в соответствии с направлением электронной бомбардировки. При взаимодействии таких атомов с радиочастотным полем возникают переходы между возбужденными состояниями, что приводит к наблюдаемому изменению затухания излучения. Анализ показывает возможность приложения этого метода к изучению тонкой структуры состояния $(1snp)^3P_J$ ($J = 0, 1, 2$) атома He. Для этого случая рассчитаны тонкая структура энергетич. уровней, зеемановское расщепление, интенсивность и форма резонансных линий и другие характеристики спектра. Н. Померанцев

59903. **Квадрупольные моменты Os^{189}, Ta^{181}, Lu^{175} и La^{139}. Муракава, Камэи** (Quadrupole moments of Os^{189}, Ta^{181}, Lu^{175}, and La^{139}. Murakawa Kiyoshi, Kamei Tohru), Phys. Rev., 1957, **105**, № 2, 671—672 (англ.)

Квадрупольный момент Os^{189} определен из сверхтонкой структуры уровня $5d^66s^2\,^5D_4$ OsI и равен $(+0{,}8\pm\pm0{,}2)\cdot10^{-24}$ *см²*, без поправки на экранирование. Квадраупольные моменты (без поправки на экранирование) Ta^{181}, Lu^{175} и La^{139} ранее были определены соответственно из конфигураций $5d^36s^2$, $5d6s^2$ и $5d6s^2$ и равны (в единицах 10^{-24} *см²*) $+3{,}9\pm0{,}4$; $5{,}1\pm0{,}3$ и $+0{,}5\pm0{,}2$. Если предположить, что поправка на экранирование равна —0,3 для 5*d*- электрона, то значения *Q* (в единицах 10^{-24} *см²*): $Q(Os^{189}) = +0{,}6\pm0{,}14$; $Q(Ta^{181}) = +2{,}7\pm0{,}3$; $Q(Lu^{175}) = +3{,}6\pm0{,}2$ и $Q(Lu^{139}) = +0{,}3\pm0{,}1$, где вероятная ошибка не включает погрешности в поправке на экранирование. Резюме авторов

См. также: Расчет многоэлектронных систем 59918. Периодич. системы 59883, 59884. Ат. спектры 59949. Рассеяние частиц 59968

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *М. Е. Дяткина, А. А. Мальцев, Е. М. Попов*

59904. **Взаимодействие конфигураций в методе самосогласованных молекулярных орбит. II. Основное состояние системы с нечетным числом электронов. Лефевр** (L'interaction de configuration comme méthode de calcul des orbitales moléculaires du champ self-consistent. II. Etat fonoamental d'un système à un nombre impair d'électrons. Lefebvre Roland), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 2, 168—174 (франц.)

Изложенная в сообщении I (РЖХим, 1957, 29532) теория обобщается на случай основного состояния системы с нечетным числом электронов. Рассматривается способ построения самосогласованных МО такой системы по методу возмущений и взаимодействия конфигураций. Т. Ребане

59905. **Пересечение потенциальных кривых и ортогональность молекулярных орбит. Далгарно, Линн** (Curve crossing and orthogonality of molecular orbitals. Dalgarno A., Lynn N.), Proc. Phys. Soc., 1957, **A70**, № 3, 176—182 (англ.)

Исследуется поведение приближенных потенциальных кривых (ПК) электронных состояний $2s\sigma$ и $3d\sigma$ (α и β) в молекуле HeH^{2+}. Приближенные ПК построены с волновыми функциями (ВФ) методом ЛКАО в 3 случаях: 1) без требования ортогональности их ВФ к приближенным ВФ состояний $2p\sigma$ и $1s\sigma$; 2) при условии ортогональности их ВФ к приближенной ВФ состояния $2p\sigma$, но без требования ортогональности к приближенной ВФ состояния $1s\sigma$; 3) при условии взаимной ортогональности приближенных ВФ всех четырех состояний. В 1-м случае ПК α весьма близка к точной ПК $2s\sigma$, а ПК β проходит значительно ниже точной ПК $3d\sigma$. Во 2-ом случае ПК α и β подходят весьма близко друг к другу в окрестности точки пересечения точных ПК (при

$R \approx R_x$), но не пересекаются. При $R > R_x$ ПК α и β довольно близки к соответствующим точным ПК, а при $R > R_x$ роли ПК α и β меняются: ПК α близка к точной ПК $3d\sigma$, а ПК β — к точной ПК $2s\sigma$. В 3-м случае ПК α и β не пересекаются и находятся при $R > R_x$ в хорошем согласии с ходом соответствующих точных ПК, при $R < R_x$ ПК α передает приближенно ход точной ПК $3d\sigma$, а кривая β — ход ПК $2s\sigma$. Вычислены также интегралы дипольных переходов $1s\sigma - 2s\sigma$, $1s\sigma - 3d\sigma$ и $2s\sigma - 3d\sigma$. Т. Ребане

59906. Дипольный момент молекулярного иона гидрида гелия HeH^{2+}. Грей, Притчард (The dipole moment of the helium hydride molecule-ion, HeH^{2+}. Cray B. F., Pritchard H. O.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1032—1034 (англ.)

С помощью точной электронной волновой функции (ВФ) HeH^{2+} (РЖХим, 1956, 60712) вычислен дипольный момент (μ) для 13 значений R в интервале $0 \leqslant R \leqslant 5a_0$. Найденная зависимость μ от R по форме почти совпадает с ожидаемой (Herzberg, «Spectra of Diatomic Molecules», D. Van Nostrand. N. Iork, 1950, p. 97). Значения μ, вычисленные с помощью ВФ, приближения ЛКАО (с варьируемыми эффективными зарядами) сильно отличаются от точных значений, тогда как ошибка в энергии мала. Т. Ребане

59907. Видоизмененный метод атомных орбит. II. Электронная структура молекулы кислорода. Ито, Оно (Modified atomic orbital method. II. The electronic structure of the oxygen molecule. Itoh Takashi, Ohno Kimio), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1098—1101 (англ.)

Изложенный ранее неэмпирич. метод АО (Сообщение I, РЖХим, 1956, 18476) используется для расчета низших возбужденных π-уровней O_2. Из 16 электронов O_2 4 электрона K-оболочки предполагаются «вдавленными» в ядра О; 4 $2s$-электрона образуют две неподеленные пары, два $2p\sigma$-электрона создают σ-связь между атомами О. Остальные 6 электронов распределяются между 8 спин-орбитами типа $2p\pi$; строятся различные слейтеровские определители, линейные комбинации которых образуют приближенные волновые функции состояний молекулы. Для первых трех возбужденных термов учитывается взаимодействие 2 конфигураций, для остальных — взаимодействием конфигураций пренебрегается. Для ионных и ковалентных структур используются различные эффективные заряды в слейтеровских АО $Z^+ = 4{,}90$, $Z = 4{,}55$ и $Z^- = 4{,}20$ для O^+, O и O^-. Расчеты произведены для Re = 1,027 A (1) без учета и (2) с учетом взаимодействия π- и σ-электронов. Вычислены энергии (в *эв* по сравнению с основным состоянием (первая цифра — случай 1, вторая — случай 2, третья — опыт): $^1\Sigma_u^+$ 13,5; 14,5; —; $^1\Delta_u$ 10,7; 11,7; —; $^3\Sigma_u^-$ 7,8; 8,9; 9,8; $^3\Sigma_u^+$ 6,7; 6,9; 7,8; $^3\Delta_u$ 6,6; 6,7; —; $^1\Sigma_u^-$ 6,4; 6,6; 8,1; $^1\Sigma_g^+$ 2,4; 2,3; 1,6; $^1\Delta_g$ 1,3; 1,3; 1,0. Т. Ребане

59908. Модель потенциала Δ-функций. II. Ароматические углеводороды. Фрост, Лиленд (Delta-potential function model. II. Aromatic hydrocarbons. Frost Arthur A., Leland Frances E.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1154—1160 (англ.)

Теория, изложенная в сообщении I (РЖХим, 1957, 53643), применяется к сетчатой модели ароматич. углеводородов. Расматривается одномерное движение π-электронов вдоль плоской сетки, узлы которой совпадают с атомами С. Потенциал на всей сетке полагается равным нулю, за исключением узлов, в которых имеются особенности потенциала в виде Δ-функций мощности g, имитирующие притяжение электронов к ядрам С. Рассматриваются три типа сетки: A) сетка, совпадающая с сеткой сопряженных π-связей; B_1) сетки, получаемые из A добавлением отрезков, имеющих длину связи С — С, так, чтобы все узлы сетки были тройными: B_2) сетки, получаемые из сеток типа B_1, если длины добавочных отрезков устремить к бесконечности. При расчете единственный эмпирич. параметр — мощность Δ-функции g — подбирается из требования совпадения вычисленного потенциала ионизации C_6H_6 с опытом. Для сеток типа A $g = 0{,}751$ ат. ед., для сеток типа B $g = 0{,}783$ ат. ед. Вычислены: при R(CC) = 1,39A потенциалы ионизации нафталина и дифенила, энергии первого электронного перехода (ΔE) в бензоле, нафталине, антрацене, нафтацене, пентацене, дифениле, азулене, фенантрене, дифенилене и коронене, а также энергия резонанса для ряда ароматич. молекул. ΔE для сеток типа A согласуются с опытом, а для сеток типа B_1 меньше опытных. Т. Ребане

59909. К расчету энергии перехода $N \to V$ в бутадиене и бензоле. Баррьоль, Ренье (Contribution au calcul des transitions N→ V dans le butadiène et le benzène. Barriol J., Regnier S., M-me), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 3, 231—234 (франц.)

Предложенный ранее (РЖХим, 1957, 56769) приближенный способ расчета энергии перехода $N \to V$ основан на выделении главного члена разложения функции xA в ряд по МО (A — высшая занятая МО, x-координата электрона, отсчитываемая от центра симметрии молекулы). В настоящей работе применяется аналогичный способ расчета с использованием разложения $X\Phi_1$, где Φ_1 — антисимметризованное произведение МО и спин-функции, $X = \Sigma_{r=1}^{n} x_r$ (n — число π-электронов в молекуле). Пересчитаны длины волн, соответствующие главным максимумам в спектре поглощения молекул *транс*-бутадиена (I) и бензола (II). Расчеты производились с МО, полученными ранее (Mulliken, J. Chem. Phys., 1950, 18, 1338), в приближении ЛКАО с самосогласованием. При использовании антисимметризованных волновых функций теоретич. результаты лучше согласуются с опытом: для I (в A) λ(теор.) = 2087, λ(опыт.) = 2100; для II λ(теор.) = 2687, λ(опыт.) = 2550. М. Адамов

59910. О присоединении протона к производным 4-аминоазобензола. Пюльман, Пюльман (Sur l'addition d'un proton aux dérivés substitués de l'amino-4 azobenzène. Pullman Alberte, m-me, Pullman Bernard), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 18, 1322—1324 (франц.)

Экспериментальные данные о сравнительной легкости протонизации разных атомов N азогруппы в производных 4-аминоазобензола (I) (РЖХим, 1957, 29575) сопоставляются с теоретич. значениями заряда на этих атомах. Наблюдаемые изменения в легкости протонизации атома N, удаленного от NH_2-группы, параллельны изменениям заряда на этом атоме под влиянием метилирования: 2′—CH_3 (в неаминированном кольце) $-0{,}0034e$; 4′—CH_3 $-0{,}0024e$; 3′—CH_3 $+0{,}0002e$; 3— CH_3 $+0{,}0027e$; 2—CH_3 $+0{,}0045e$. Учет изменения заряда у атома N группы NH_2 не нарушает полученного соответствия. Влияние F, аналогичное влиянию CH_3, объясняется параллельными изменениями в относительном распределении заряда под влиянием F и CH_3 (за исключением 3-фторпроизводного). Н. Гамбарян

59911. Исследование сесквитерпенов и азуленов. Сообщение 113. Азуленальдегиды и азуленкетоны: строение лактаровиолина. Хейльброннер, Шмид (Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene. 113. Mitteilung. Azulenaldehyde und Azulenketone: Die Structur des Lactaroviolins. Heilbronner

E., Schmid R. W.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 7, 2018—2039 (нем.; рез. англ.)

С применением метода ЛКАО — МО в обычном приближении, показано, что спектроскопич., полярографич. и хим. свойства азуленового альдегида — лактаровиолина совместимы только с ф-лой **I**. Обсуждена связь между частотой вал. кол. группы C=O и потенциалом первой полуволны ароматич. альдегидов. Сообщ. 112, РЖХим, 1955, 16436. И. Дзбановская

59912. **Развитие теории строения молекулы и органическая химия. Касиваги** (構造理論の展開と有機化學。柏木肇), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 1, 46—50 (японск.)

59913. **Лабильная стереохимия сопряженных систем. Брауде** (The labile stereochemistry of conjugated systems. Braude E. A.), Experientia, 1955, **11**, № 11, 457—464 (англ.; рез. нем.)

Обзорная лекция.

59914. **Комплексообразование ионами элементов первой переходной группы в свете теории кристаллического поля — экспериментальные термодинамические данные (ΔH и ΔS). Джордж** (Crystal field theory of complex formation by ions in the first transition series — experimental thermodynamic data (ΔH and ΔS). George Philip), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 671—675 (англ.)

Теплоты образования комплексных ионов по р-ции $M^{2+}_{газ} + nL_{вод.} \rightleftarrows [ML_n]^{2+}_{вод.} + \Delta H_L$ сравниваются с энергиями дополнительной стабилизации комплексных ионов за счет расщепления в кристаллич. поле d-орбит на уровни с различной энергией. Автор оперирует понятием максимальной энергии дополнительной стабилизации E_m, определяемой как максим. отклонение ΔH_L для d^6-, d^7- и d^8-конфигураций от прямой, соединяющей значения ΔH_L для ионов с конфигурацией d^5 и d^{10}, у которых энергия дополнительной стабилизации равна нулю, а также понятием энергии контракции в переходной серии E_r, связанной с уменьшением размеров ионов в ряду переходных элементов. Найдено, что E_m и E_r постоянны для комплексов с различными аддендами, в которых ближайшие к иону металла атомы аддендa идентичны. Значения E_m и E_r растут по мере замещения ближайших атомов кислорода на атомы азота, в то время как отношение E_m/E_r остается приблизительно постоянным. Влияние стабилизации d-орбит на энтропии сольватации и комплексообразования мало и не превышает 5 энтр. ед. В. Алексанян

59915. **Интерпретация спектров комплексов металлов переходных групп при помощи теории кристаллического поля. Бальхаузен** (Interpretation of spectra of transition group complexes by means of the crystal field theory. Ballhausen C. J.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 665—670 (англ.)

Обзор применений теории кристаллич. поля.

В. Алексанян

59916. **Дисперсия оптической вращательной способности комплексов переходных элементов. Моффит** (Optical rotatory dispersion of transition-metal complexes. Moffitt William), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1189—1198 (англ.)

Вычислен вклад в оптич. активность наиболее длинноволновых полос поглощения комплексных ионов октаэдрич. симметрии, в частности $[Cr(ox)_3]^{3-}$ и $[Co(En)_3]^{3+}$, где ox — ион оксалата, En — этилендиамина. При расчете предполагается, что в возбуждении участвуют только d-электроны металла; магнитные моменты всех переходов имеют чисто орбитальное происхождение; спин-орбитальное взаимодействие и колебательные возбуждения не учитываются. Оптич. активность (M) рассматривалась как аддитивная сумма вкладов разных полос поглощения V, характеризуемых вращательной силой полосы R_V. Получено соотношение между R_V, силой осциллятора полосы f^e_V, соответствующей «разрешенной части» перехода, и орбитальным моментом L для групп симметрии диэдра $|R_V| = (3he^4/32\pi^2 m_e^3 c^3)^{1/2} \times (f^e_V/\nu_V)^{1/2} (\Sigma_r |L^r_{NV}|^2)^{1/2}$. Суммирование производится по возбужденным уровням, соответствующим данному переходу $N \to V$, где ν_V — частота полосы $N \to V$; L^r_{NV} — матричный элемент орбитального момента; f^e_V — сила осциллятора электронного перехода при наличии только полносимметричных колебаний ядер. Полная f_V в случае электронно-запрещенных слабых полос может сильно превышать f^e_V из-за частичного снятия запрещения за счет асимметричных колебаний ядер. Оценку f^e_V можно произвести, сравнивая f_V данной полосы с соответствующей полосой иона более высокой симметрии, где $f^e_V \equiv 0$. Считая поле ионов полем октаэдрич. симметрии O_h со слабым возмущением симметрии D_3, автор устанавливает, что сильно вращающими являются только те полосы, которые соответствуют разрешенному магнитному дипольному переходу в группе O_h. Для ионов $[Cr(Ox)_3]^{3-}$ и $[Co(En)_3]^{3+}$ — это переходы ${}^4A_{2g} \to {}^4T_{2g}$ и ${}^1A_{1g} \to {}^1T_{1g}$. Автор оценивает величину $\Sigma_r |L^r_{NV}|^2$ и получает $12h^2$ для перехода ${}^4A_{2g} \to {}^4T_{2g}$ и $24\hbar^2$ для перехода ${}^1A_{1g} \to {}^1T_{1g}$. Считая, что переход ${}^1A_{1g} \to {}^1T_{1g}$ соответствует λ 4700 А иона $[Co(En)_3]^{3+}$ и что $f^e_V \leqslant 10^{-4}$ ($f_V = 14 \cdot 10^{-4}$), автор получает оценку $|R_V| < 0{,}5$. Э. Б.

59917. **Классическая теория молекул галогенидов щелочных металлов. Варшни** (Classical theory of alkali halide molecules. Varshni Yatendra Pal), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 2, 132—137 (англ.)

Изложенным ранее методом (Rittner. J Chem. Phys., 1951, **19**, 1030) рассчитаны вращательная α_e и колебательная $\omega_e X_e$ постоянные газообразных AlkHal (Al k=Na, K, Pb, Cs; Hal=F, Cl, Br, J, кроме NaF), а также для LiJ (**I**) при двух типах членов отталкивания в функции потенциальной энергии b/r^n (1) и $A \exp \cdot (-r/\rho)$ (2). За исключением **I**, хорошее согласие с опытом обнаруживается у α_e и $\omega_e X_e$, рассчитанных с (2), но не с (1). Е. Шусторович

59918. **Вклад далеких соседей в расчетах энергии неионных жидкостей и твердых тел. Кроуэлл** (Contribution of other than next neighbors in energy calculations for non-ionic liquids and solids. Crowell A. D.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1264—1265 (англ.)

Вычисляется энергия связи атома в конденсированной фазе при учете взаимодействия (В) не только с ближайшими, но и с более далекими соседями; последнее заменяется В со сплошной средой. Для плотно упакованных структур вклад более далеких соседей приближенно равен вкладу одного из ближайших соседей, так что энергия связи атома имеет вид: $\Phi = (z+1)u$, где u — энергия парного взаимодей-

ствия атома с одним из ближайших соседей, z — число ближайших соседей. Найдена поправка к теоретич. выражению поверхностного натяжения поверхности раздела жидкость — твердое тело при т-ре плавления, учет которой для металлич. Na, Li, Pb, Ag, Au, Cu и Pt улучшает согласие с опытом. Т. Ребане

59919. **Расчет рассеяния ионов на молекулах с потенциалом 4—12. Майерс** (Calculation of ion scattering by molecules with a 4—12 potential model. Myers Vernon W.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1284 (англ.)

Найденные ранее (РЖХим, 1955, 45257, 1956, 67785) теоретич. значения сечения рассеяния ионов на молекулах при потенциале взаимодействия $V(r) = -c/r^4 + +D/r^{12}$ сравниваются с опытом для рассеяния H_2^+ на He и H_2^+ на H_2. В первом случае наилучшее совпадение с экспериментом дает потенциал $V(r) = 1{,}5/r^4 + +0{,}10/r^{12}$; во втором: $V(r) = -18/r^4 + 34/r^{12}$. Г. С.

59920. **Исследование C_2H_5Cl, C_2H_5Br и C_2H_5J методом электронного удара. Ирса** (Electron impact studies on C_2H_5Cl, C_2H_5Br, and C_2H_5J. Irsa A. P.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 18—22 (англ.)

Измерены потенциалы появления (A) ионов, образующихся при ионизации и диссоциации C_2H_5Cl (I), C_2H_5Br (II) и C_2H_5J (III) в *эв*: **I** $A(C_2H_5Cl^+) = J(C_2H_5Cl) = 11{,}2 \pm 0{,}2$; $A(CH_2Cl^+) = 13{,}6 \pm 0{,}2$; $A(C_2H_5^+) = 12{,}2 \pm 0{,}2$; $A(CH_3^+) = 15{,}9 \pm 0{,}3$; $A(Cl^+) = 23{,}4 \pm 0{,}3$; $A(Cl^-) = 7{,}5$ и $9{,}5 \pm 0{,}7$; **II** $A(C_2H_5Br^+) = J(C_2H_5Br) = 10{,}7 \pm 0{,}1$; $A(C_2H_2Br) = 14{,}1 \pm 0{,}1$; $A(C_2H_5^+) = 11{,}4 \pm 0{,}1$; $A(CH_3^+) = 16{,}9 \pm 0{,}3$; $A(Br^+) = 18{,}6 \pm 0{,}3$; $A(Br^-) = 7{,}0$ и $8{,}9 \pm 0{,}7$; **III** $A(C_2H_5J^+) = J(C_2H_5J) = 9{,}6 \pm 0{,}2$; $A(CH_2J^+) = 13{,}7 \pm 0{,}3$; $A(C_2H_5^+) = 11{,}0 \pm 0{,}3$; $A(CH_3^+) = 16{,}3 \pm 0{,}3$; $A(J^+) = 14{,}8 \pm 0{,}2$; $A(HJ^+) = 11{,}7 \pm 0{,}1$; $A(J^-) = 8{,}1 \pm 0{,}5$. Ионы $C_2H_5^+$ образуются в процессе типа $C_2H_5X + e \to C_2H_5^+ + X + 2e$, найдены энергии диссоциации (в *эв*): $D(C_2H_5 - Cl) \leqslant 3{,}6 \pm 0{,}3$, $D(C_2H_5 - J) \leqslant 2{,}4 \pm 0{,}4$ и $D(C_2H_5Br) \leqslant 2{,}8 \pm 0{,}2$. Другие осколочные ионы образуются в процессах: $C_2H_5X + e \to CH_2X^+ + CH_3 + 2e$, $C_2H_5X + e \to CH_2X^+ + CH + H_2 + 2e$, $C_2H_5J + e \to HJ^+ + CH_2 = CH_2 + 2e$. Из этих процессов вычислены величины $D(CH_3 - CH_2Br) = 3{,}6$ *эв* и потенциалы ионизации $J(CH_2Br) = 9{,}1$ *эв*. Отрицательные ионы галогенов образуются как в процессах резонансного захвата электрона, так и в процессах образования пар ионов. Е. Франкевич

59921. **Отрицательные ионы в масс-спектрах многоатомных молекул. Рис, Дайблер, Молер** (A survey of negative ions in mass spectra of polyatomic molecules. Reese Robert M., Dibeler Vernon H., Mohler Fred L.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **57**, № 6, 367—369 (англ.)

Рассмотрены процессы, приводящие к образованию отрицательных ионов (ОИ), при электронной бомбардировке 27 молекул различного строения. В масс-спектрах 9 молекул из них не обнаружено ОИ. Для 18 в-в найден 61 процесс, приводящий к образованию ОИ; наиболее часто ОИ образуются при резонансном захвате электрона с диссоциацией, но имеется несколько случаев образования пары ионов и прилипания электрона без диссоциации. Е. Франкевич

59922. **Отчет о VI Международном коллоквиуме по спектроскопии.** (Sprawozdanie z VI Miedzynarodowego kolokwium spektrograficznego.—), Sprawozd. czynnósci i prac PAN, 1956, **4**, № 4, 133—137 (польск.)

59923. **Измерения времени жизни метастабильных состояний молекулярного азота. Лихтен** (Lifetime measurements of metastable states in molecular nitrogen. Lichten William), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 306—313 (англ.)

Методом мол. пучка измерено время жизни (τ) метастабильных состояний N_2. Низшее возбужденное состояние молекул N_2 наблюдалось при ~ 7 *эв* с $\tau \geqslant 10^{-2}$ сек. Оно интерпретировано как состояние $A^3\Sigma_u^+$. При $\sim 8{,}6$ *эв* возбуждается метастабильное состояние $a\Pi_g$ с τ $(1{,}7 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-4}$ сек. Оценка τ состояния $a'\Pi_g$ при магнитных дипольных переходах подтверждает опытное значение. Измерена также энергия возбуждения метастабильных состояний He, Ne, Ar, Kr, Xe, H_2 и CO. Т. Бирштейн

59924. **Анализ ближнего ультрафиолетового спектра поглощения CS_2. Сидман** (The analysis of the near ultraviolet absorption spectrum of CS_2. Sidman Jerome W.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 2, 253—254 (англ.)

На основании данных по спектру поглощения кристаллич. CS_2 при 20° K (Rodloff G., Z. Phys., 1934, **91**, 511) найдено, что длинноволновый переход (система λ 3500 A), интерпретированный ранее как $^1B_2 - {}^1\Sigma_g^+$, у своего коротковолнового конца перекрывается другим электронным переходом. В этом переходе прогрессия с колебательной частотой 600 *см*$^{-1}$ начинается от полосы 30 300 *см*$^{-1}$; верхнее состояние линейное; переход либо запрещенный $^1\Pi_g - {}^1\Sigma_g^+$, либо разрешенный $^1\Pi_u - {}^1\Sigma_g^+$. Е. Шусторович

59925. **Дополнительное спектроскопическое доказательство способности циклопропанового кольца к сопряжению. Хоторн** (Additional spectroscopic evidence for cyclopropyl ring conjugation. Hawthorne M., Frederick), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1523—1524 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения р-ров 2,4-динитрофенилгидразонов метилэтил- (I), метилизопропил- (II), диизопропил- (III), метилвинил- (IV), метилциклопропил- (V) и дициклопропилкетонов (VI) в CH_2Cl_2. Найдено, что полосы поглощения **V** и **VI** (с максимумом соответственно при 375 и 381 *мμ*) расположены в более длинноволновой области, чем полосы поглощения **I, II, III** (максимумы соответственно при 368, 368 и 369 *мμ*) и **IV** (374 *мμ*). Объясняя смещение полосы поглощения **IV** по сравнению с **I, II, III** сопряжением винильной группы с кетогруппой, автор заключает, что циклопропановые кольца в **V** и **VI** также способны к сопряжению с группой C=O, что приводит к понижению энергии молекулы в возбужденном состоянии и, соответственно, к батохромному смещению полосы. В. Алексанян

59926. **Строение и свойства циклических соединений. V. Влияние напряжения в циклических соединениях на поглощение света в ультрафиолетовой области. Уилер** (Structure and properties of cyclic compounds. V. Strain effects in the ultraviolet light absorption of cyclic compounds. Wheeler Owen H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3216—3218 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения (СП) в-в с эндоциклич. двойной связью (ДС) общей ф-лы $(CH_2)_n$CH=CR (**Ia, б, в**, R=COOH, n = 3,4,5; **II а, б, в** R = $CONH_4$, n = 3,4,5, **III а, б, в** R = CN, n = 3,4,5) и в-в с экзоциклич. ДС — циклоалкилиденуксусных к-т $(CH_2)_n$ —C=CHCOOH (**IV, а, б, в**, n = 4,5,6). Результаты исследования **I — III** сопоставлены с данными для аналогичных в-в с R = CHO и $COCH_3$ и ненапряженного аналога **I**-тиглиновой к-ты (**V а**) и ее амида (**V б**). Найдено, что производные циклопентена и циклогептена (n = 3 и 5) обнаруживают батохромный сдвиг (БС) полосы поглощения, сравнительно с аналогичными циклогексенами и **Va, Vб**, что автор объясняет уменьшением энергии возбуждения вследствие повышения энергии (E) основного состояния для n = 3 и 5, сравнительно с n = 4, из-за наличия положительного (n = 3) или отрицательного (n = 5) на-

пряжения, и снижения E возбужденного состояния благодаря большему влиянию полярной резонансной формы и связанной с последним частичной двоесвязности экзоциклич. связи. СП **II** и **IIIа, б, в**, весьма близки к СП **I, а, б, в**. При сопоставлении СП **IV а—в** и их ненапряженного аналога — β,β-диметилакриловой к-ты (**VIа**) и ее амида (**VIб**) БС найден для всех **IV**, но наименьший для **IVб**, что объясняется аналогично сильным влиянием в возбужденном состоянии полярных резонансных структур, а в основном состоянии различным влиянием напряжения, обусловленного взаимодействием экзоциклич. ДС с α-атомами Н цикла. Амиды получены кипячением к-т с избытком $SOCl_2$ (0,5 ч.) с последующей обработкой р-ром NH_3 в эф. и перекристаллизованы из воды или разб. CH_3OH; перечисляются амид, т. пл. в °С: **VIб**, 109; **Vб** 78; **IIа** 204, **IIб** 135; **IIв** 158. Часть IV см. РЖХим, 1957, 47868. А. Сергеев

59927. Спектры поглощения магнитно-нормальных комплексов Ni (2+). Фурлани (Absorptionsspektren magnetisch normaler Ni (II)-Komplexe. Furlani Claudio), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **10**, № 5-6, 291—305 (нем.)

На основании электростатич. теории (РЖХим, 1956, 42291) рассчитаны спектры поглощения конфигурации d^8 октаэдрич. ионов $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ с $r_{Ni-H_2O} \approx r_{Ni-NH_3} = 1,8$ А, $\mu_{H_2O} = 1,30$ и $\mu_{NH_3} = 1,61$ ат. ед. Найденные энергии перехода хорошо согласуются с эксперим. данными по спектрам поглощения указанных ионов, причем, в соответствии с теорией, полосы поглощения переходов триплет — триплет имеют значительно большую интенсивность, чем интеркомбинационные полосы. Теория не объясняет расщепления второй полосы Ni(II)d^8 ($\sim$ 14000 *см*$^{-1}$ в спектре $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ и $\sim$ 17450 *см*$^{-1}$ в спектре $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$) на две компоненты ($\Delta V \sim 2000$ *см*$^{-1}$). В. Алексанян

59928. Бромидные комплексы Cu (2+). Косоуэр, Мартин, Мелош (Copper (II) bromide complexes. Kosower Edward M., Martin Ronald L., Meloche Villiers W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1509—1510 (англ.)

Изучение спектров поглощения в области 250—650 *мμ* подтвердило предположение, что максимумы поглощения комплексов, образующихся из ионов галоида и иона Cu^{2+} в спирт. р-рителях, смещаются в длинноволновую часть спектра по мере увеличения числа ионов галоида, входящих в комплекс. Приведены значения $\lambda_{макс}$ для $CuBr^+$, $CuBr_2$, $CuBr_3^-$, $CuBr_4^{2-}$, $CuBr_5^{3-}$ и $CuBr_6^{4-}$ в ROH (R—H,CH_3,C_2H_5, *н*-C_4H_9, *изо*-C_3H_7). Величины энергий возбуждения для перечисленных комплексов указывают на бо́льшую устойчивость возбужденных состояний комплексов с четным числом ионов галоида, чем с нечетным числом. Е. Шусторович

59929. Симметрия электрического поля вокруг ионов в растворах. Спектры поглощения и флуоресценции растворов хлористого европия в воде, метаноле и этаноле. Сэр, Миллер, Фрид (Symmetries of electric fields about ions in solutions. Absorption and fluorescence spectra of europic chloride in water, methanol and ethanol. Sayre Edward V., Miller Donald G., Freed Simon), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 109—113 (англ.)

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции водн. р-ра $EuCl_3$ и р-ров безводн. $EuCl_3$ в абс. CH_3OH, C_2H_5OH и их смесях при комнатной и низкой т-рах. Некоторые линии в спектрах поглощения являются общими для всех исследованных р-ров (основные линии) и при переходах от р-рителя к р-рителю сохраняют свое положение. Кроме того, в спектрах спирт. р-ров наблюдаются слабые спутники на расстоянии 15 *см*$^{-1}$ от основных полос, интерпретируемые как комбинации электронных переходов с молекулярными колебаниями. Из анализов спектров поглощения и флуоресценции авторы заключают, что поле вокруг ионов Eu^{3+} в безводн. р-рах имеет симметрию D_{2h}, а в спиртовых симметрию C_{2v}. В. Алексанян

59930. Влияние посторонних газов на спектры и выход флуоресценции паров ароматических соединений. Борисевич Н. А., Непорент Б. С., Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 4, 536—545

С целью изучения процессов обмена энергией при соударении молекул исследованы влияния примеси N_2 NH_3, CO_2 и C_5H_{12} на выход флуоресценции (Ф) паров 3-аминофталимида (**I**), 3,6-диаминофталимида (**II**), 3,6-тетраметилдиаминофталимида (**III**), 3-диметиламино-6-аминофталимида (**IV**) и 3-ацетамидо-6-диметиламинофталимида (**V**). Из полученных данных следует, что при возбуждении большими квантами наблюдается усиление Ф, в то время как при возбуждении меньшими квантами Ф ослабляется. Антистоксова Ф также ослабляется при действии посторонних газов. Таким образом, при некоторой промежуточной частоте («частота инверсии» (ЧИ)) ослабление Ф посторонним газом переходит в усиление. Ранее было показано (Непорент Б. С., Ж. физ. химии, 1950, **24**, 1219), что усиление Ф является результатом передачи колебательной энергии молекуле постороннего газа от возбужденной молекулы и стабилизации последней. Обнаруженное авторами ослабление Ф естественно объяснять как результат передачи колебательной энергии в обратном направлении — к возбужденной молекуле. Отсюда непосредственно следует, что ЧИ совпадает с частотой электронного перехода исследуемых молекул и при поглощении этой частоты не будет чувствоваться присутствие постороннего газа. Одним из подтверждений этого является постоянство ЧИ, не зависящей от рода постороннего газа. Как показал опыт, положение чисто-электронного перехода ЧИ в соединениях **III**, **IV** и **V** практически совпадает с максимумом полосы поглощения. Для **I**, положение электронного уровня в котором совпадает с осью симметрии зеркальных спектров поглощения и испускания, найдено, что и ЧИ близка к этому положению в спектре. На основании зависимости выхода Ф от числа столкновений в сек. возбужденных молекул исследуемого в-ва с молекулами постороннего газа высчитано кол-во колебательной энергии, передаваемое при столкновении. Из приведенных данных следует, что переход энергии от возбужденной молекулы к молекуле постороннего газа происходит с большей эффективностью, чем в обратном направлении. Анализ полученных результатов и сравнение их с данными по р-рам указывают также на то, что р-ритель не только приводит тепловое состояние возбужденных молекул к статистически равновесному, но также оказывает специфич. влияние. Предложен способ раздельного исследования специфич. и универсального воздействий р-рителя. В. Броуде

59931. Силовые постоянные и коэффициенты влияния трехатомных нелинейных гидридов. Морозов В. П., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 1, 238—241 (рез. англ.)

Приводится таблица нулевых частот колебаний, длин связей и углов между ними для молекул H_2O,D_2O, H_2S, D_2S, H_2Se, D_2Se. Указанные величины использованы для вычисления силовых постоянных k_q, k_α, h, A и коэф. влияния перечисленных молекул. Табулированы численные значения этих величин и относительные погрешности, происходящие от неточностей в значениях нулевых частот. К последним особенно чув-

ствительны недиагональные силовые постоянные. Между коэф. влияния k_q^+ и длинами связей отмечается линейная зависимость. При найденных силовых постоянных вычислены нулевые частоты ω_i'' молекул: HDO 2820, 1449, 3884; HDS 1955, 1057, 2722; HDSe 1716, 850, 2416 *см*$^{-1}$. По ф-ле $\nu_i'' = \omega_i'' - \rho_i^2(\omega_i - \nu_i)$, $\rho_i = \omega_i''/\omega_i$ вычислены фундаментальные частоты ν_i этих молекул (ω_i, ν_i — нулевые и фундаментальные частоты H_2O, H_2S, H_2Se). Вычисленные ν_i'' очень хорошо совпадают с наблюденными. М. Ковнер

59932. Определение силовых постоянных по данным эффекта комбинационного рассеяния. Плоские и пирамидальные молекулы типа XYZ_2. Венкатесварлу, Сундарам (Détermination des constantes de force d'apres les données de l'effet Raman: molécules du type XYZ_2, planes et pyramidales. Venkateswarlu K., Sundaram S.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 3, 202—205 (франц.)

Плоские и пирамидальные молекулы принадлежат к группам симметрии C_{2v} и C_s. Длины связей и углы между связями используются для составления вековых ур-ний $3a_1$, $2b_1$, b_2 и $4a'$, $2a''$. Подстановка в эти ур-ния эксперим. значений частот позволяет определить силовые постоянные связей XY и XZ, взаимодействия этих связей, углов ZXY и Z_1XZ_2, а также силовые постоянные неплоских колебаний плоских молекул. Силовые постоянные взаимодействия углов и углов со связями не учитываются. Табулированы численные значения равновесных длин связей, углов между ними, значений частот колебаний и всех вычисленных силовых постоянных молекул COF_2, $COCl_2$, COH_2($C2v$); SOF_2, $SOCl_2$, $PFCl_2$ (C_s). Вычисленные и наблюденные частоты полностью совпадают. М. Ковнер

59933. Колебательные спектры, потенциальные постоянные и вычисленные термодинамические свойства *цис*- и *транс*-BrHC=CHBr и *цис*- и *транс*-BrDC=CDBr. Даулинг, Пураник, Мейстер, Миллер (Vibrational spectra, potential constants, and calculated thermodynamic properties of *cis*- and *trans*-BrHC=CHBr, and *cis*- and *trans*-BrDC=CDBr. Dowling Jerome M., Puranik P. G., Meister Arnold G., Miller Sidney I.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 233—240 (англ.)

Получены спектры комб. расс. жидких и ИК-спектры в области 400—4000 *см*$^{-1}$ жидких и газообразных *цис*- и *транс*-BrHC = CHBr, *цис*- и *транс*-BrDC = CDBr. Приводятся таблицы наблюденных частот, поляризаций и интенсивностей полос. На основании этих данных, правил отбора и интерпретации составных частот получена полная таблица фундаментальных частот всех четырех молекул. Их отнесение к представлениям групп $C2v$ и $C2h$ подтверждается расчетом, в котором использованы силовые постоянные этилена и галоидометанов. Вычисленные и наблюденные частоты совпадают с точностью 1—2%. Из 40 силовых постоянных лишь 15 недиагональных несколько различны в случаях *цис*- и *транс*-молекул. Для 12 значений т-ры в области 100—1000° К вычислены и табулированы теплосодержание, свободная энергия, энтропия и теплоемкость всех четырех молекул. Разность энергий ΔE_0^0 *цис*- и *транс*-молекул $C_2H_2Br_2$ равна 100 *кал*. М. К.

59934. Инфракрасные спектры бензола, симметричного бензола-d_3 и бензола-d_6. Бродерсен, Лангсет (The infrared spectra of benzene, sym-benzene-d_3, and benzene-d_6. Brodersen Svend, Langseth A.), Mat.-fys. skr. Kgl. danske vid. selskab, 1956, 1, № 1, 45 pp. (англ.)

Целью работы является исследование спектров наиболее чистых образцов с наибольшей полнотой и точностью. Описаны методы очистки бензолов и спектральная аппаратура. Приводятся таблицы всех частот (около 1000) и интенсивностей, наблюденных в ИК-спектрах жидких и газообразных C_6H_6 (I), *симм.*— $C_6H_3D_3$ (II), C_6D_6 (III) в области 400—6000 *см*$^{-1}$. Детальный анализ составных частот приводит к выводу, что, за исключением области частот валентных колебаний CH и CD, эффект ангармоничности очень мал. Поэтому невелико число случаев, в которых резонанс Ферми вызывает заметные возмущения. Эти свойства совместно с правилами отбора позволяют установить неактивные частоты по наблюденным составным частотам. Найденные неактивные частоты получают дальнейшее подтверждение и уточнение, основанные на правилах сумм, произведений и сумм произведений (правила сумм высших порядков). Правило сумм первого порядка представлено графически: если по оси абсцисс отложены квадраты частот, а по оси ординат — массы изотопич. молекул, то графики имеют вид прямых линий. М. Ковнер

59935. Колебательные спектры окиси этилена и тетрадейтероокиси этилена. Лорд, Нолин (Vibrational spectra of ethylene oxide and ethylene oxide-d_4. Lord R. C., Nolin B.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 656—658 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения газа и спектры комб. расс. (жидкости) C_2H_4O и C_2D_4O. Из анализа спектров определены частоты нормальных колебаний C_2H_4O и C_2D_4O соответственно: 3005, 2204, (ν_1, A_1), 1490, 1301 (ν_2, A_1), 1266, 1013 (ν_3, A_1), 1120, 970 (ν_4, A_1), 877, 755 (ν_5, A_1), 3063, 2250 (ν_6, A_2), 1345, 1083 (ν_7, A_2), 807, 581 (ν_8, A_2), 3019, 2174 (ν_9, B_1), 1470, 1145 (ν_{10}, B_1), 1153, 952 (ν_{11}, B_1), 892, 809 (ν_{12}, B_1), 3079, 2317 (ν_{13}, B_2), 1143, 896 (ν_{14}, B_2), 821, 577 (ν_{15}, B_2). В. Алексанян

59936. Инфракрасные спектры поглощения мочевины, тиомочевины и некоторых щелочногалоидных комплексов тиомочевины. Стюарт (Infrared absorption spectra of urea, thiourea, and some thiourea-alkali halide complexes. Stewart James E.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 248—254 (англ.)

Получены ИК-спектры в области 2—40 μ мочевины (I), тиомочевины (II), комплексов II с CsBr (III), KJ (IV), KBr (V), NaBr (VI) и NaJ (VII). Спец. изучение комплексов было вызвано изменениями в спектре II, полученного методом прессования с KBr. Дано отнесение основных частот I и II. При анализе спектров автор исходит из плоской конфигурации молекул I и II и эквивалентности связей C—N. Основные частоты интерпретированы следующим образом (в *см*$^{-1}$, симметрия C_{2v}): I 520 ($\nu_{12}, \delta(NH), B_1$), 557 ($\nu_7, \delta(CN), A_1$), 572 ($\nu_{18}, \delta(CN), B_2$), 641 ($\nu_8, \delta(NH), A_2$), 717 ($\nu_{11}, \delta(NH), B_1$), 789 ($\nu_{10}, \delta(OCNN), B_1$), 1005 ($\nu_6, \nu(C—N), A_1$), 1064 ($\nu_{17}, \delta(NH), B_2$), 1153 ($\nu_5, \delta(NH), A_2$), 1468 ($\nu_{16}, \nu(C—N), B_2$), 1606 ($\nu_4, \delta(NH), A_1$), 1631 ($\nu_{15}, \delta(NH), B_2$), 1686 ($\nu_3, \nu(C=O), A_1$), 3268 ($\nu_1, A_1, \nu_2, A_1, \nu(N—H)$), 3333 ($\nu_{13}, B_2, \nu_{14}, B_2, \nu(N—H)$), 3436; II 411 ($\nu_{12}, \delta(NH), B_1$), 463 ($\nu_3, \delta(C—N), A_1$), 486 ($\nu_{18}, \delta(CN), B_2$), 505 ($\nu_9, \delta(NH), A_2$), 577 ($\nu_8, \delta(NH), A_2$), 629 ($\nu_{11}, \delta(SCNN), B_1$), 730 ($\nu_6, \nu(C—N), A_1$), 769 ($\nu_{10}, \delta(NH), B_1$), 1086 ($\nu_5, \delta(NH), A_1, \nu_{17}, \delta(NH), B_2$), 1413 ($\nu_4, \nu(C=S), A_1$), 1473 ($\nu_{16}, \nu(CN), B_2$), 1617 ($\nu_3, \delta(NH), A_1, \nu_{15}, \delta(NH), B_2$), 3097 ($\nu_2, \nu(N—H), A_1$), 3156 ($\nu_{14}, \nu(NH), B_2$), 3258 ($\nu_1, \nu(NH), A_1$), 3365 ($\nu_{13}, \nu(NH), B_2$). В спектрах III—VII водородных связей не обнаружено и отличие от спектра II состоит в смещении или расщеплении отдельных линий, напр. частота 1617 *см*$^{-1}$ II расщепляется в V на 1592 и 1632 *см*$^{-1}$, в III на 1597 и 1637 *см*$^{-1}$, частота II 1205 *см*$^{-1}$ и смещается в V до 1163 и в III до 1176 *см*$^{-1}$ и т. д. Эти изменения объяснены искажениями кристаллич. решетки II при комплексообразовании (понижением симметрии) и резонансом Ферми. Ю. Егоров

59937. Ионизация четырехокиси азота в азотной кислоте. Доказательство из измерений инфракрасных спектров и магнитных восприимчивостей. Миллен, Уотсон (The ionisation of dinitrogen tetroxide in nitric acid. Evidence from measurements of infrared spectra and magnetic susceptibilities. Millen D. J., Watson D.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1369—1372 (англ.)

Для большого интервала конц-ии N_2O_4 (I) в безводной HNO_3 (II) получены ИК-спектры и измерены магнитные восприимчивости этих р-ров. Спектры содержат линии, характерные для I (750, 1260 и 1750 *см*$^{-1}$), NO_3^- (830, 1050 и 1350 *см*$^{-1}$) и NO^+ (2200 *см*$^{-1}$), но не имеют линий, соответствующих NO_2 (III). Интенсивности линий, характерных для неионизованной I, увеличиваются по мере увеличения конц-ии р-ра. Из полученных результатов сделан вывод об отсутствии диссоциации $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ и наличии ионизации по ур-нию $N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$. Измеренные магнитные восприимчивости р-ров I в II сопоставлены с восприимчивостями р-ров KNO_3 в II. Все изученные р-ры диамагнитны, причем в каждом случае восприимчивости проходят через максимум. Начальное увеличение восприимчивости, по-видимому, связано с подавлением ионом NO_3^- диссоциации р-рителя. Сходство восприимчивостей обоих р-ров указывает на то, что р-ры I не содержат заметных кол-в парамагнитного в-ва. Если различие между восприимчивостями обоих р-ров обусловлено парамагнетизмом III, где имеется один неспаренный электрон, то конц-ия III не превышает 0,02 моляльности в наиболее конц. р-рах. Е. Шусторович

59938. Исследования инфракрасных спектров аминных комплексов переходных металлов. Кальоти, Сильвестрони, Сартори, Скрокко (Ricerche nell'infrarosso su complessi amminici di metalli di transizione. Caglioti Vincenzo, Silvestroni Paolo, Sartori Guido, Scrocco Marisa), Ricerca scient., 1956, 26, № 6, 1743—1748 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

При обсуждении литературных данных по ИК-спектрам поглощения (СП) аминных комплексов (АК) Ni, Cr, Co и Pd, а также свободного NH_3 сделан вывод, что максимумы ~ 1300, ~ 1600 и ~ 800 *см*$^{-1}$ следует отнести к деф. кол. Исследованы ИК-спектры поглощения АК Fe^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Cr^{3+} с координационными числами 4 и 6; приведены λ (макс). Найдено, что все исследованные АК имеют максимумы: $\nu_1 \sim 3200$, $\nu_2 \sim 1200$—1300, $\nu_3 \sim 3300$—3400 и $\nu_4 \sim 1600$. Если расположить АК по убывающим значениям ν_3, в том же порядке будет возрастать прочность связи металл — N. Расчет угла между связью N — H и осью NH_3 показал, что он уменьшается от 71° для свободного NH_3 до 65°35′ для $Co(NH_3)_6^{3+}$, также в указанном порядке и в согласии с предположением, что прочность АК возрастает с уменьшением мол. объема, т. е. с увеличением степени внедрения. А. Сергеев

59939. Связь интенсивностей колебательных полос с реакционной способностью. Группа CN. Томпсон, Стил (The correlation of vibrational band intensities with reactivity: the CN group. Thompson H. W., Steel G.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 11, 1451—1457 (англ.)

Измерена интегральная интенсивность поглощения (A_i) полосы основного колебания группы $C \equiv N$ в ИК-спектрах р-ров метилэтил-, *н*-пропил, *н*-пентил-, изопентил-, додецил- и октадецилцианида, трихлорацетонитрила, β-бромпропионитрила, γ-хлорбутилонитрила, β-метоксипропионитрила, β-этоксипропионитрила, фенилацетонитрила, *n*-нитрофенилацетонитрила, малононитрила, сукцинонитрила, глутаронитрила, адипонитрила, декаметилендинитрила, *о*-нитро-, *n*-нитро-, *м*-нитро-, *о*-хлор-, *м*-хлор-, *n*-хлор-, *о*-метил-, *м*-метил-, *n*-метил-, и *n*-метоксибензонитрила в $CHCl_3$ и CCl_4. Найдено резкое различие в величинах A_i полосы $C \equiv N$ при переходе от CCl_4 к $CHCl_3$, которое объясняется образованием в хлороформе водородной связи типа $—C \equiv N \cdots H — CCl_3$. Показано, что между $\lg A_i$ и значением σ-факторов Гаммета существует прямолинейная зависимость, пользуясь которой, авторы вычислили невозмущенные стерич. препятствиями значения σ-факторов для заместителей NH_2, OH, CH_3, Cl и NO_2 в орто-положении. Такая же зависимость существует между $\lg \Delta_i$ и $\lg K_i$, где K_i — константы скорости р-ций с участием группы $C \equiv N$ или константы диссоциации цианзамещенных бензойных к-т. В. Алексанян

59940. Спектры диффузного отражения в ближней инфракрасной области. Гулден (Diffuse reflexion spectra in the near infrared region. Goulden J. D. S.), Chemistry and Industry, 1957, № 5, 142—143 (англ.)

Кратко сообщается о возможности применения метода отражения для получения ИК-спектров твердых соединений. Для иллюстрации приведены спектры казеина, трипальмитина, бумаги и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Указывается, что наилучшие результаты могут быть получены при тщательном измельчении в-в, однако величина частиц не должна быть меньше длины волны. В отдельных случаях (полосы 1,93, 1,44 μ в $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) этим методом достигается лучшее разрешение, чем в ИК-спектрах, полученных обычным способом. Ю. Егоров

59941. Теория вращательно-колебательного взаимодействия в многоатомных молекулах. Боди, Кертисс (Theory of rotational-vibrational interaction in polyatomic molecules. Bodi Lewis J., Curtiss C. F.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 6, 1117—1122 (англ.)

Волновые функции нулевого приближения ур-ния Шредингера, описывающего колебания и вращение многоатомных молекул, имеют вид суммы произведений элементов $2L + 1$-мерного неприводимого представления трехмерной группы вращений $D^L(R)_{\nu\mu}$ на функции, зависящие лишь от взаимного положения ядер, т. е. на функции нормальных координат $\chi_\nu{}^L$ (L — квантовое число полного углового момента, μ — его Z-компонента) $\psi_\mu^L = \Sigma_\nu D^L(R)_{\nu\mu} \chi_\nu{}^L$. С помощью этих функций определены матричные элементы гамильтониана H многоатомной молекулы. Энергия колебательно-вращательных уровней определяется в нулевом приближении путем диагонализации матрицы энергии только по вращательным квантовым числам. В следующем приближении $E_{L\mu n} = (\mu n \mid H \mid \mu n) + \Sigma_{(n' \neq n)} \mid (\mu n \mid H \mid \mu n') \mid^2 / \{(\mu n \mid H \mid \mu n) — (\mu n' \mid H \mid \mu n')\}$ (n — набор колебательных квантовых чисел). Элементы $(\mu n \mid H \mid \mu n)$ содержат наряду с обычными членами энергии нулевого порядка также члены взаимодействия, появлявшиеся при иных методах расчета лишь в более высоких приближениях. Т. Биритейн

59942. Спектр комбинационного рассеяния ацетилена. Фелдман, Шеперд, Уэлш (The Raman spectrum of acetylene. Feldman T., Shepherd G. G., Welsh H. L.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 12B, 1425—1430 (англ.)

Исследован вращательный и колебательно-вращательный спектр комб. рас. C_2H_2 с высоким разрешением (10,5 *см*$^{-1}$/*мм* при 4358 А). Во вращательном спектре наблюдались S-переходы. При значении $D_0 = 1{,}64 \cdot 10^{-6}$ *см*$^{-1}$; $B_0 = 1{,}1769 \pm 0{,}0004$ *см*$^{-1}$. Найдены следующие значения мол. постоянных (в *см*$^{-1}$): ν_1 3372,5, ν_2 1973,5, ν_4' 613,5, α_1 0,0070; α_2 0,0058, α_3 0,0025, x_{15} — 11,8, x_{25} — 31,8, x_{14} — 16,2, x_{24} — 12,9. Постоянные ангармоничности вычислены с помощью

соотношения $x_{ij} =(\nu_i+\nu_j-\nu_j)-\nu_i$ по наблюдаемым частотам $\nu_1+\nu_4'-\nu_4'$ 3356,0 *см*$^{-1}$; $\nu_1+\nu_5'-\nu_5'$ 3360,7 *см*$^{-1}$; $\nu_2+\nu_4'-\nu_4'$ 1960,3 *см*$^{-1}$; $\nu_2+\nu_5'-\nu_5'$ 1941,4 *см*$^{-1}$.

Т. Бирштейн

59943. Спектр комбинационного рассеяния дидейтероацетилена. Краус, Уэлш (The Raman spectrum of dideuteroacetylene. Krause L., Welsh H. L.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 12B, 1431—1435 (англ.)

Исследован вращательный и колебательно-вращательный спектр комб. рас. C_2D_2 с высоким разрешением (15,6 *см*$^{-1}$/*мм* при 4358 A). Анализ 26 наблюдаемых линий $S(J)$ вращательного спектра дает $B_0=0{,}8484$ $D_0=9{,}8\cdot10^{-7}$ *см*$^{-1}$. В полосах ν_1 и ν_2 наблюдались лишь Q-ветви $\Delta\nu$-2703,8 и 1764,2 *см*$^{-1}$. Обнаружена линия обусловленная переходами $\nu_2+\nu_4'-\nu_4'$, $\nu_2+\nu_5'-\nu_5'$ при 1760,3 *см*$^{-1}$. Найдена постоянная ангармоничности $x_{2i}=(\nu_2+\nu_i'-\nu_i')-\nu_2=3{,}8$ *см*$^{-1}$. ($i=4$ или 5). При 1024,8 *см*$^{-1}$ наблюдался обертон $2\nu_4^0$; вычислено $x_{44}=(^1/_4)\ [(2\nu_4^0)-2\nu_4']=0{,}61$ *см*$^{-1}$. Наблюдались также Q-ветви полос ν_1, ν_2 и ν_2+ $+\nu_i'-\nu_i'$ ($i=4{,}5$) C_2HD при частотах соответственно 3334,0; 1852,0; 1849,4 *см*$^{-1}$. В полосе ν_4' разрешена вращательная структура полос O, P, R, S и Q. Найдено $\nu_0=511{,}12$, $B_0=8478$, $B_1=0{,}8482$ *см*$^{-1}$.

Т. Б.

59944. Колебательно-вращательный инфракрасный спектр йодистого силила. Диксон, Шеппард (The vibration-rotation infra-red spectrum of silyl iodide. Dixon R. N., Sheppard N.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 3, 282—290 (англ.)

Исследован ИК-спектр поглощения газообразного SiH_3J в диапазоне 4000—500 *см*$^{-1}$. Дано отнесение частот (*см*$^{-1}$): ν_1 2191,8; ν_2 903; ν_3 355; ν_4 2205,6$_5$; ν_5 941,0; ν_6 592,4$_0$. Хотя тонкая структура (ТС) параллельных полос ν_1 и ν_2 не была разрешена, по разделению максимумов P- и R-ветвей найдена вращательная постоянная $B=0{,}107\pm0{,}010$ *см*$^{-1}$. Исследована ТС перпендикулярной полосы ν_4 до $K=20$ (ветви PQ) и $K=14$ (ветви RQ). Найдено $\nu=2208{,}30\pm5{,}367\,K$ $-0{,}0141\,K^2$; ТС перпендикулярной полосы ν_5 сильно возмущена, вследствие резонанса Ферми с полосой $\nu_3+\nu_6$ 947,4 *см*$^{-1}$. Для перпендикулярной полосы ν_6 исследована ТС до $K=12$ и найдено $\nu=594{,}01\pm$ $\pm4{,}376\,K+0{,}0158\,K^2$. Найдены значения $(A'(1-\zeta_i-$ $-B')$; $(A'-B')-(A''-B'')$ и значения кориолисовых постоянных $\zeta_i=0{,}015$; $-0{,}196$; 0,199 для ν_4, ν_5 и ν_6, соответственно. Полагая Si—H 1,48±0,01 A, авторы находят Si—J 2,435±0,001 A; ∠HSiH = 109°54′±24′. Рассчитаны термодинамич. функции: $(H^0-E^0)/T$; $(-F^0-E^0)/T$; $S^0=C_p^0$ в интервале 100—1000° K. Для 298,16° K эти функции составляют (*кал*/*моль град*) 9,702; 55,049; 64,751;13,018).

Т. Бирштейн

59945. Эффекты разрыва связей в микроволновом спектре окиси азота. Галлагер, Джонсон (Uncoupling effects in the microwave spectrum of nitric oxide. Gallagher J. J., Johnson C. M.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 6, 1727—1737 (англ.)

Дана теоретич. интерпретация исследованной авторами структуры вращательных переходов $J={}^1/_2\to{}^3/_2$ и $J={}^3/_2\to{}^5/_2$ в основном состоянии $2\Pi_{1/2}$ молекул $N^{14}O^{16}$ и $N^{15}O^{16}$ в диапазоне 144—151 и 241—251 *Мгц*. Состояние $^2\Pi$ молекул NO описывается в представлении случая Гунда (а) (квантовые числа J, M_J, Σ, Λ, Ω) и вводится возмущение, обусловленное взаимодействием электронного состояния с вращением. Полный гамильтониан молекулы разделяется на части, связанные с вращением молекулы, ядерным магнитным и ядерным квадрупольным взаимодействием. Найдены выражения для уровней энергии с учетом возмущений, вызванных ослаблением связи между спинами и связи между орбитальными моментами (Λ-удвоение). Магнитное взаимодействие неспаренного электрона с ядром N рассматривается в представлении Λ, Σ, Ω, I, J, F. Учтено возмущение, обусловленное разрывом спиновой связи. Найдено выражение энергии взаимодействия квадрупольного момента ядра N^{14} с электронами в случае, промежуточном между случаями Гунда (а) и (в). Для молекулы $N^{15}O^{16}$ наблюдаемая сверхтонкая структура обусловлена лишь магнитным взаимодействием. Найдены след. величины (*Мгц*): для $N^{14}O^{16}$ $B_0=50838{,}56$; $D_0=0{,}177$; $B_e=51109{,}51$; $\alpha_e=0{,}0181$ *см*$^{-1}$; для $N^{15}O^{16}$ $B_0=49041{,}34$; $D_0=0{,}139$, 49298,14 и 0,0171 *см*$^{-1}$, $r_e=1{,}150_8$ A. Так как для молекул NO не выполняется чистый случай Гунда (а), Λ-удвоение в этих молекулах описывается двумя постоянными (в *Мгц*): $N^{14}O^{16}$ p_Λ 176,15, $q_\Lambda=1{,}15$; $N^{15}O^{16}$ 170,45 и 0,71. Сверхтонкая структура спектра подтверждает различие знаков магнитных моментов N^{14} и N^{15}. Для $N^{14}O^{16}$ найдены постоянные квадрупольного взаимодействия: $eQq_1=-1{,}75$, $eQq_2\sim9{,}3$ *Мгц*.

Т. Бирштейн

59946. Инфракрасный спектр OCS. Аллен, Плайлер, Блейн (Infrared spectrum of carbonyl sulfide. Allen Harry C., Jr, Plyler Earle K., Blaine L. R.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 400—403 (англ.)

В области 1—5,5 μ, на спектрометрах с решетками, исследована вращательная структура 14 ранее не разрешенных полос OCS. Приведены таблицы частот линий P и R ветвей ($J=$ от 0 до 70) восьми полос. Дано ν_0 для 14 полос (в скобках v_1, v_2l, v_3 — верхнего состояния): $\nu_0=1711{,}11\pm0{,}02$ *см*$^{-1}$ (2, 0, 0); 1892,198±0,004 (1, 2°, 0); 2918,192±0,002 (1, 0, 1); 3095,58±0,02 (0, 2, 1); 3768,56±0,04 (2, 0, 1); 3937,434±0,006 (1, 2°, 1); 4141,253±0,004 (0, 4°, 1); 4101,411±0,004 (0, 0, 2); 4609,802±0,004 (0, 1^1, 2); 4773,178±0,004 (2, 2°, 1); 4953,919±0,003 (1, 0, 2); 5801,914±0,009 (2, 0, 2); 6117,632±0,006 (0, 0, 3) — нижнего состояния (0, 0°, 0) и 4086,719±0,009 (0, 1^1, 2), нижнего состояния (0, 1^1, 0). $B_0=0{,}20288\pm0{,}00002$ *см*$^{-1}$; $D_0=4{,}08\pm0{,}52\cdot10^{-8}$ *см*$^{-1}$, определены по методу наименьших квадратов и находятся в хорошем согласии с данными, полученными из микроволновых спектров. Найдены постоянные в квадратичном выражении колебательной энергии $X_{23}=7{,}33$ *см*$^{-1}$; $X_{13}=1{,}86$ *см*$^{-1}$; $X_{33}=11{,}50$ *см*$^{-1}$. Полный расчет колебательной энергии не может быть произведен вследствие резонанса Ферми между состояниями ν_1 и $2\nu_2$. Резонанс Ферми между состояниями ν_3 и $4\nu_2^0$ обнаружен не был.

Т. Бирштейн

59947. Измерения собственного уширения линий в HCN. Пиготт, Ранк (Measurements of self-broadening in HCN. Pigott M. T., Rank D. H.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 384—391 (англ.)

Опытные данные по зависимости ширины спектральных линий в HCN от J были интерпретированы ранее при заниженной величине дипольного момента $\mu=2{,}65$ вместо $\mu=2{,}9$ (в D). На регистрирующем спектрометре с решеткой проведено исследование ширины линий поглощения P- и R-ветвей полосы 002 HCN при 15 300 A. Вводились поправки на перекрывание коротковолновым излучением в более высоких порядках, на длину пути поглощения, на эффект Допплера и на инструментальную ширину линий. Измерения проведены при давлениях 40—200 *мм* рт. ст. Полуширина линий $\Delta\nu$ с ростом J от 0 до ~10 вначале возрастает до 0,025 *см*$^{-1}$, затем до $J\approx25$ убывает и при J 27—34 сохраняет постоянное значение 0,0055 *см*$^{-1}$. Найденная зависимость $\Delta\nu$ от J наилучшим образом описывается ранней классич. теорией (Lindholm E., Z. Phys., 1938, **109**, 223) при добавлении в ней к величине $\Delta\nu$ не зависящего от J члена $0{,}005\cdot p$ *см*$^{-1}$ (p в *см* рт. ст.). Указанная поправка может быть связана с диполно-квадрупольным

взаимодействием молекул. Проведенные измерения хорошо согласуются с микроволновыми. Т. Бирштейн

59948. **Микроволновый спектр TlJ и $BiCl_3$ в диапазонах 3 и 1,5 *см*. Хапп** (Das Mikrowellenspektrum von TlJ und $BiCl_3$ im 3 cm- und 1,5 cm-Band. Happ Helmut), Z. Phys., 1957, **147**, № 5, 567—572 (нем.)

Наблюдались вращательные спектры $Tl^{205}J$, $Tl^{203}J$ и $BiCl_3^{35}$ в 3- и 1,5-*см* диапазонах. Найдены мол. постоянные (первая цифра — B_e в *Мгц*, вторая — α_e в *Мгц*, третья — r_e в А): $Tl^{205}J$ 814,4±0,2; 1,96±0,03; 2,8136±±0,0003; $Tl^{203}J$ 817,5±0,2; 1,98±0,03; 2,8136±0,0003; $eqQ(Tl^{203}J) = -523 \pm 50$ *Мгц*; $m(Tl^{205}J)/m(Tl^{203}J) = 1{,}010 \pm 0{,}001$; $B_0(BiCl_3^{35}) = 1497 \pm 5$ *Мгц*.

Из резюме автора

59949. **Изучение атомов и молекул с помощью радиоспектроскопии. Фрейман** (Etude des atomes et des molécules à l'aide de techniques électroniques et radioélectriques. Freymann René), Electronique, 1956, № 116-117, 33—43 (франц.)

Популярный обзор.

59950. **Оптические спектры и парамагнитное резонансное поглощение некоторых координационных соединений. Уэйсман** (Optical and paramagnetic resonance spectra of some coordination compounds. Weissman S. I.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 853—856 (англ.)

Краткий обзор применений оптич. спектроскопии и парамагнитного резонанса к внутрикомплексным соединениям, напр. Be с дибензоилметаном и бензоилацетоном. М. Д.

59951. **Строение и реакционная способность аксианионов переходных металлов. Часть II. Исследования методом электронного резонанса. Каррингтон, Инграм, Шонленд, Саймонс** (Structure and reactivity of the oxy-anions of transition metals. Part II. Investigations by electron-spin resonance. Carrington A., Ingram D. J. E., Schonland D., Symons M. C. R.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4710—4715 (англ.)

Исследованы спектры парамагнитного резонанса в тетраэдрич. оксианионах XO_4 (X — Mn, Cr, Re, Ru, Fe) в виде примесей в аморфных щел. стеклах. Полученные результаты анализируются с точки зрения теории МО для MnO_4^- и CrO_4^{2-} (Wolfsberg, Helmholz, J. Chem. Phys., 1952, **20**, 837). Указанные комплексы имеют замкнутую электронную оболочку и диамагнитны. Ближайшими незаполненными остаются разрыхляющие орбиты, образованные из d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} орбит атома X и π-орбит атомов O, на которых может разместиться 6 электронов. В MnO_4^{2-}, CrO_4^{3-} и ReO_4^{2-} на этих орбитах находится один, а в MnO_4^{3-}, RuO_4^{2-}, ReO_4^{3-} и FeO_4^{2-} — два электрона. Спектры этих групп ионов описываются спин-гамильтонианом со спином $^1/_2$ и 1 соответственно. На первой группе ионов линию можно наблюдать лишь при 20° K в MnO_4^{2-} наблюдена анизотропная сверхтонкая структура. Для ионов второй группы определены *g*-факторы и начальные расщепления уровней. Все полученные результаты укладываются в схему МО, за исключением иона FeO_4^{2-}. Здесь *g*-фактор изменяется от 2,14 при 20° K до 2,00 при 193° K; заметно отличаются также спектры $BaFeO_4$ и K_2FeO_4. Часть I, РЖХим, 1957, 40752 К. Валиев

59952. **К вопросу о гексатиофене. Ботнер-Бю, Траверсо** (Notiz zur Frage des Hexthiophens. Bothner-By Aksel A., Traverso Giorgio), Chem. Ber., 1957, **90**, № 3, 453—454 (нем.)

С целью установления строения димеркаптана (I), получаемого при взаимодействии щелочи с дисульфидом (II) $C(CH_3)=CH-C(=S)-CH=C(CH_3)-S-S$ (цикл) измерены спектры протонного магнитного резонанса II и диметилтиоэфира I. Спектр II состоит из 2 линий различной интенсивности. Интенсивная линия соответствует группам $C-CH_3$, более слабая линия — атомам H семичленного кольца. Спектр диметилтиоэфира I состоит из 6 линий: 3 из них соответствуют двум группам $S-CH_3$ и группе $C-CH_3$, а остальные появляются в спектральной области, характерной для протонов ароматич. колец. Это доказывает семичленную ароматич. структуру I: $C(CH_3)=CH-C(SH)=CH-C(SH)=CH-S$ (цикл). Е. Шусторович

59953. **Диамагнитная восприимчивость оксалатного, тартратного и цитратного ионов. Венкатесварлу, Срираман** (The diamagnetic susceptibility of oxalate, tartrate and citrate ions. Venkateswarlu K., Sriraman S.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 4, 438—441 (англ.)

Для определения магнитной восприимчивости ($-\chi M \cdot 10^6$) анионов щавелевой (I), винной (II) и лимонной (III) к-т измерены χM I, II и III и их солей в твердом состоянии: I (дигидрат) 60,20; $Na_2C_2O_4$ 47,74; $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (IV) 77,85; $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 73,89; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 55,04; $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ 64,16; BaC_2O_4 63,10; II 71,34; $Na_2C_4H_6O_6$ (V) 86,88; $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ (VI) 99,50; III (гидрат) 99,99; $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ (VII) 135,10; $K_3C_6H_5O_7$ (VIII) 135,90; χ_M в водн. р-ре: I 62,76; **IV** 78,14; II 71,94: **V** 87,04; тартрат калия $^1/_2H_2O$ 111,47; **IV** 100,10; **III** 101,00; **VII** 135,90; **VIII** 136,60. На основании полученных результатов рассчитаны χ для анионов в твердом (первая цифра) и в растворенном (вторая цифра) состояниях: $C_2O_4^{2-}$ 33,56; 33,38; $C_4H_4O_6^{2-}$ 72,99; 73,31; $C_6H_5O_7^{3-}$ 88,34; 88,69. М. Луферова

59954. **Органические свободные радикалы в твердом состоянии. Астон, Фриц, Секи** (Organic free radicals in the solid state. Aston J. G., Fritz J. J., Seki S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 1000 (англ.)

В твердых р-рах гексафенилэтана (I) в флуорене, фенантрене и $(C_6H_5)_3N$, в которых I диссоциирует на свободные радикалы, при 1,6° K, индукционным методом обнаружено отсутствие парамагнетизма. Подобное исчезновение парамагнетизма найдено ниже 70° K также для твердых р-ров гексадифенилэтана, хотя измерения методом Гуи при 20° приводят к выводу о полной диссоциации. В. Белова

59955. **Эффект Фарадея в газах и парах. II. Ингерсолл, Либенберг** (Faraday effect in gases and vapors. II. Ingersoll L. R., Liebenberg D. H.), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 7, 538—542 (англ.)

Исследован эффект Фарадея в области 3635—9875 A в газах: аргоне, криптоне и ксеноне; ацетилене, циклопропане, этане, этилене, изобутане, метане и пропане, CO, CO_2, NO, SF_2 и фреоне-12. Из-за систематич. ошибки в ранее полученных данных постоянные Верде (v) (сообщение I, РЖХим, 1956, 49902) должны быть умножены на 1,0094. Найдены v для перечисленных в-в при 5780 A (в *μмин/эсматм*): 9,128; 18,60; 43,59; 32,99; 29,13; 24,51; 34,37; 48,12; 17,02; 35,26; 11,03; 9,380; 7,640; 14,40; 32,86. Дисперсионные кривые для всех газов следуют в основном закону обратной пропорциональности квадрату длины волны. Для инертных и двухатомных газов (кроме O_2) $V = r(5400/\pi)/(l/mc^2)\nu(dn/d\nu)$, где $r \sim 0{,}5$—1. Т. Бирштейн

59956. **Индуктивный и мезомерный эффекты в замещенных органических молекулах. IV. Ароматические сульфоны. Лумброзо, Пассерини. V. Ароматические энины. Лумброзо, Гольс, Льерман. VI. Новые исследования тиолов и ароматических тиоэфиров. Лумброзо, Пассерини** (Effect inductif et mésomère dans les molécules organiques substituées. IV. Sulfones aromatiques. Lumbroso Henri, Passerini Riccardo. V. Ényines aromatiques. Lumbroso Henri, Golse René, Lier-

main Annick, M-lle. VI. Nouvelles recherches sur les thiols et les thioéthers aromatiques. Lumbroso Henri, Passerini Ricardo), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1179—1185; № 11-12, 1608—1611, 1957, № 3, 311—319 (франц.)

IV. Из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности найдены дипольные моменты (в *D*) следующих сульфонов при 20° в бензоле: диметил 4,25; дипропил- 4,47; дибутил- 4,46; метилфенил- (**I**) 4,65; *м*-метилхлорфенил- 4,39; *n*-метилхлорфенил- 3,82; *n*-метилбромфенил- 3,83; *n*-метилйодфенил- 4,05; *n*-метилнитрофенил- 3,47; метилмезитил- 4,79; и в диоксане **I** 4,58; *n*-метиламинофенил- (**II**) 6,41. Авторы полагают, что значения моментов указывают на значительную степень двоесвязности связей SO. Из данных по **I** и его производным угол Θ между осью 1,4 группы C_6H_5 и направлением момента SO_2CH_3 оценен в 50°. В предположении того, что δ момент **I** коллинеарен с биссектриссой угла C—S—C и имеет то же значение, как в алифатич. сульфонах, найден π-момент I, равный 0,4 ± 0,1 *D* и направленный от кольца к SO_2CH_3, включающий индуктивную и мезомерную составляющие. Авторы оценивают мезомерный момент в ∼ 0,1. Дипольный момент **II** на 0,8 больше рассчитанного из моментов анилина и **I**, что объясняется взаимодействием групп *n*-NH_2 и SO_2CH_3.

V. **Измерены** дипольные моменты (в *D*) в бензоле фенилбутена-1-ина-3 (**III**) 0,97 ± 0,03 (при 25°); фенилбутина-1-ена-3 (**IV**) 0,27 ± 0,1 (при 20°) и фенилацетилена (**V**) 0,72 ± 0,03. Отличие момента **V** от нуля обусловлено гибридизацией индуктивным и мезомерным эффектом. Неравенство моментов связей C—H в **V** дает момент — 0,4 (направление от тройной связи к фенилу). Ионный момент связи C_{sp^2} —C_{sp} равен +0,2, так что σ момент равен —0,2. Замещение атомов водорода в фенильной группе этинильной группой поляризует углерод и приводит к индуцированному моменту в фенильной группе, равному 0,2, и в этильной группе —0,4. Общий индуцированный момент равен —0,2. Мезомерный момент равен 1,1. Из этого значения можно оценить **IV** заряды на различных атомах C. Такая оценка приводит к выводу, что этинильная группа должна ориентировать в мета. **III** является смесью *цис* и *транс* изомеров. Опытное значение момента превышает рассчитанное из моментов стирола и винилацетилена (0,7 для *цис*- и 0,83 для *транс*-). По-видимому, в образце преобладал *транс*-изомер и, кроме того, имеется сопряжение C_6H_5, CH=CH и C≡CH рефракция I, равная 45,7 *см*³, превышает рассчитанную на 2,4 *см*³, что указывает на сопряжение π-электронов по всей молекуле, а следовательно, и на плоскую структуру, совместимую только с *транс* конфигурацией. Момент **IV** близок к рассчитанному. Молекулярная рефракция **IV**, равная 46,3 *см*³, превышает рассчитанную, что объясняется также сопряжением π-электронов по всей молекуле, у которой все атомы копланарны.

VI. Измерены дипольные моменты (в *D*) в бензоле при 20° тиофенолов: *o*-хлор (**VI**) 1,98; *м*-хлор-1,56; *o*-бром- (**VII**) 1,96; *м*-бром- 1,51; *n*-бром- 1,14; *n*-йод- 1,04; тиоанизолов: *o*-хлор- 2,56; *м*-хлор- 1,89; *o*-бром- 2,53; *м*-бром- 1,85; *n*-бром- 1,83, *n*-йод- 1,80; *n*-метокси- 1,97; диметилтио-1,4-бензола 1,85 и *n*-аминотиоанизола 2,58 (при 25°). **VI** и **VII** представляют смесь *цис*- и *транс*- изомеров: последнего в **VI** 78%, в **VII** 75%. Обсуждается вопрос о пространственном расположении и взаимодействии заместителей. Часть III см. РЖХим, 1957, 56826. М. Луферова

59957. Дипольные моменты и структуры двух гетерополярных молекул цианиновых красителей. Петро, Смайс, Брукер (Dipole moments and structures of two heteropolar cyanine dye molecules. Petro Anthony J., Smyth Charles P., Brooker Leslie G. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3040—3043 (англ.)

Измерены дипольные моменты μ в диоксане при 30° 1,3-*бис*- (2-метоксиэтил)-5-[*бис*-1,3- (3-этил-2 бензтиазолинилиден)-2-пропилиден]-барбитуровой (**I**) и 1,3-диэтил-5-[*бис*-1,3- (3-этил-2-бензтиазолилиден)-2-пропилиден]-2-тиобарбитуровой (**II**) к-т: (μ в *D*): для **I** 9,8± ±0,18, для **II** 13,3±0,40. Поглощение света в видимой области с максимумом при 600 *мμ* указывает на то, что

I R = $CH_2CH_2OCH_3$, X = O
II R = C_2H_5, X =

из-за пространственных затруднений (ПЗ) ядро A выведено из плоскости, так что весь отрицательный заряд должен находиться на ядре A. Предполагая, что он находится посредине между двумя атомами кислорода, а положительный заряд — посредине между атомами N ядер Б и Б′, и учитывая μ полярных связей и две стереоизомерные конфигурации (СК) с наименьшими ПЗ, получают μ для **I** 13,7; для **II** 13,8, а при учете еще 4-х СК 13,3 и 13,4, что подтверждает описанное распределение зарядов. Г. Дядюша

59958. Замечания к расчету статической диэлектрической константы. Фрёлих (Remark on the calculation of the static dielectric constant. Fröhlich H.), Physica, 1956, **22**, № 10, 898—904 (англ.)

Производится макроскопич. расчет среднего значения квадрата дипольного момента $\overline{M^2}$ сферич. образца диэлектрика с диэлектрич. проницаемостью ε (предельное значение при высоких частотах ε_∞), помещенного в среду с диэлектрич. постоянной ε_1. Дипольный момент (μ) сферы представлен суммой $M_d(\varepsilon_1)$, обусловленного смещением заряда, и $M_0(\varepsilon_1)$, обусловленного ориентацией зарядов. Усреднение дает $\overline{M^2} = \overline{M_d^2}(\varepsilon_1) + \overline{M_0^2}(\varepsilon_1)$ (1), где $\overline{M_d^2}(\varepsilon_1) = [3kTV) / 4\pi](\varepsilon_\infty - 1)\,[(2\varepsilon_1 + 1) / (2\varepsilon_1 + \varepsilon_\infty)]$ (2), $\overline{M_0^2}(\varepsilon_1) = [(3kTV) / 4\pi](\varepsilon - \varepsilon_\infty) \times [(2\varepsilon_1 + 1)^2 / (2\varepsilon_1 + \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_1 + \varepsilon)]$ (3). При отсутствии короткодействующих сил из ур-ния (3) получается ф-ла Онзагера. Э. Фрадкин

59959. Туннельный переход через высокие периодические барьеры. I. Дас (Tunneling through high periodic barriers. I. Das T. P.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, 896—903 (англ.)

Вращательная энергия симметричного волчка с внутренним вращением представляется суммой вращательной энергии жесткого волчка и энергии внутреннего вращения, являющейся собственным значением ур-ния Матье, $d^2M / d\alpha^2 + (a - 16g \cos N\alpha) M = 0$ (*M* — волновая функция и α — угол внутреннего вращения, потенциальная энергия $V = V_0 / 2 (1 + \cos N\alpha)$; $a \approx E_a - V_0 / 2$; $g \approx V_0$). Найдено решение ур-ния Матье при $N = 3$ и произвольном *N*. При $N = 3$ и $k = 0$ каждый из уровней крутильных колебаний (квантовое число *m*) расщеплен на два, один с симметрией α и β, другой относится к вырожденному состоянию γδ. При $k \neq 0$ уровни крутильных колебаний расщепляются на три дважды вырожденных подуровня. В случае произвольного *N* каждому состоянию крутильных колебаний соответствует *N* уровней, для которых найдено асимптотич. разложение энергии в приближении высокого барьера. Полученные результаты использованы для определения высоты потенциального барьера в CH_3SiF_2 (**I**), CH_3SiH_3 (**II**), CH_3SiD_3 (**III**) по наблюдаемому в спектрах расщеплению вращательных линий, обусловленному зависимостью вращательной постоянной *B* от

состояния крутильных колебаний $B = B_v + F_v\,(m\,|\,1 - \cos 3\alpha\,|\,m) + G_v\,(m\,|\,\partial^2/\partial\alpha^2\,|\,m)$. Принято, что сумма двух последних членов пропорциональна энергии крутильных колебаний. Используя спектроскопич. данные автор находит для **I**, **II** и **III** V_0 350, 525 и 525 *см*$^{-1}$.
Т. Бирштейн

59960. Исследование температурной зависимости инфракрасных спектров поглощения нормальных парафинов в связи с вопросом о поворотной изомерии. Новак И. И., Соловьев Е. С., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 1, 62—74

С целью изучения поворотной изомерии в высокомолекулярных *н*-парафинах исследованы ИК-спектры дицетила (**I**), гексадекана (**II**), тетрадекана (**III**), декана (**IV**) и октана (**V**) в жидком состоянии от т-ры плавления до 220° и кристаллич. состоянии. При кристаллизации в спектрах **I—V** исчезает ряд полос, что авторы объясняют «вымораживанием частот» поворотных изомеров. В жидком состоянии интенсивность ряда полос в спектрах **I—V** изменяется в противоположных направлениях с изменением т-ры. Это объясняется переходом одних поворотных изомеров в другие. Из наклона кривой зависимости логарифма отношения оптич. плотности двух полос от обратной т-ры определены разности энергий между поворотными изомерами ΔH. Указывается, что если полуширины полос поглощения одинаково зависят от т-ры, то для определения ΔH можно сравнивать не интегральные, а дифференциальные интенсивности.
О. Птицын

59961. Строение молекул кетонов. II. Электронографическое исследование строения молекул циклогексанона и 2-метилциклогексанона в газообразном состоянии. Ромерс (An electron-diffraction investigation into the vapours of cyclohexanone and 2-methylcyclohexanone. 2nd Commun. on the molecular Structures of ketones. Romers C.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 7, 956—964 (англ.)

Методом дифракции электронов исследовано строение молекул циклогексанона (**I**) и 2-метилциклогексанона (**II**) в газообразном состоянии. На кривой радиального распределения (КРР) **I** обнаружены пики: 1,14 А, отнесенный к связям С—Н и С—О, 1,54 С—С, 2,51 С...С (групп ССС в предположении, что $\angle$ ССС = 109,5°) и С...О и С...С [плоской группы $O{=}C\langle{}^{C}_{C}$ (*A*)] пики 2,98, 3,53 и 4,10 А могут быть объяснены тем, что **I** имеет строение 6-членного кольца в форме «кресла». Наилучшее согласие между теоретич. и визуальными кривыми интенсивности наблюдается для угла ССС (группы (*A*)) равного 117 ± 3°. Окончательно принято С—Н 1,09 ± 0,02, С—С 1,54 ± 0,01, С—О 1,24 ± 0,02, С...С (группы ССС) 2,51 ± 0,02 А с углом ССС 109,5 ± 2,5°. КРР для **II** подобны КРР для **I**. Наилучшее согласие между теоретич. и эксперим. кривыми интенсивности наблюдается при $\angle$ ССС (группы (*A*)) 117° и экваториальном расположении метильной группы. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 47114.
М. Полтева

59962. Водородная связь и ее стереохимия. Жонен (La liaison hydrogène et son aspect stéréochimique. Jaunin R.), Chimia, 1957, **11**, № 3, 71—76 (франц.)

Обзор. Библ. 42 назв.

59963. Инфракрасные полосы поглощения некоторых ненасыщенных оксикарбонильных соединений, обусловленные образованием внутримолекулярного кольца. Братож, Хаджи, Росми (The infra-red absorption bands associated with the chelate ring in some unsaturated hydroxycarbonyl compounds. Bratož S., Hadži D. and (in part) Rossmy G.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 4, 464—470 (англ.)

С целью выявления полос, обусловленных главным образом колебаниями группы О—Н, авторы исследовали ИК-спектры поглощения р-ров ацетилацетона, ацетилхлорацетона, ацетоуксусного эфира, дибензоилметана, бензоилацетона и их дейтеропроизводных в CCl_4. Найдено, что частоты колебаний О—Н у перечисленных соединений находятся в следующих пределах (в *см*$^{-1}$): ν_{OH} (вал. кол.) 2700 ± 100 (слабая и широкая полоса); δ_{OH} (плоское деф. кол.) 1435 ± ± 35; γ_{OH} (неплоское деф. кол.) 948 ± 12. Частоты соответствующих колебаний О—D в дейтерированных соединениях равны: 1990 ± 30; 1090 ± 20 и 697. Для частот колебаний С—О найдены соответственно значения 1284 ± 24 и 1270 ± 25 *см*$^{-1}$. Найденные значения частот О—Н близки к соответствующим значениям для димеров карбоновых к-т и отличаются от частот О—Н в гидрохинонах, что свидетельствует о близости структур енольных форм дикетонов и димеров карбоновых к-т. Указывается, что с уменьшением частоты вал. кол. связи О—Н растет частота его деф. колебания.
В. Алексанян

59964. О положении водородной мостиковой связи в ионах некоторых 1-оксиантрахинон-2-сульфоновых кислот. Хойер (Über die Lage der Wasserstoffbrückenbindungen in den Ionen einiger 1-oxyanthrachinon-2-sulfonsäuren. Hoyer Herbert), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 2, 313—314 (нем.)

Исследованы ИК-спектры поглощения солей некоторых производных 1-оксиантрахинон-2-сульфоновой к-ты. Выяснено, что полосы, относящиеся к вал. кол. карбонильной группы в соединениях, где можно ожидать мостиковых водородных связей между атомом Н оксигруппы и атомом О карбонильной группы, смещены в сторону более длинных волн в натриевых солях к-т: 1,4-диоксиантрахинон-6-сульфоновой 6,15 μ; 1,4-диоксиантрахинон-2-сульфоновой 6,14 μ; 1,5-диоксиантрахинон-2-сульфоновой 6,13 μ; 1,5-диоксиантрахинон-2,6-дисульфоновой 6,15 μ и 1,5-диоксиантрахинон-4,8-динитро-2,6-дисульфоновой 6,08 μ, по сравнению с калиевой солью 1-феноксиантрахинон-2-сульфоновой к-ты (5,96 μ), где такая связь образоваться не может. Автор указывает, что спектральных данных недостаточно для выяснения существует ли равновесие между двумя возможными изомерами, однако по положению и числу полос можно заключить, что более устойчивым является тот изомер, в котором атом Н связан с карбонильной группой.
В. Казакова

59965. Природа внутримолекулярной водородной связи. III. Таутомерное равновесие 2-нитрозофенолов. Буравой, Кейс, Чеймберлин, Ливерседж, Томпсон (The nature of the internal hydrogen bond. Part III. Tautomeric equilibria of 2-nitrosophenols. Burawoy A., Cais M., Chamberlain J. T., Liversedge F., Thompson A. R.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3727—3733 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения р-ров 2-нитрозофенола (**I**), 5-метокси-2-нитрозофенола (**II**) и 5-диметиламина-2-нитрозофенола (**III**) в *н*-гексане, CCl_4, этиловом эфире, бензоле, хлороформе, этиловом спирте и воде. По сравнению со спектрами соответствующих метилированных соединений (часть II РЖХим, 1957, 56833) *R* полосы в спектрах **I**, **II** и **III** смещены в коротковолновую сторону на ~ 800—1200А, что объясняется участием нитрозогруппы в образовании внутримолекулярной водородной связи с гидроксильной группой. В случае **II** и **III** имеет место таутомерное равновесие, зависящее от р-рителя, а **I** находится только в виде нитрозофенольного таутомера. Это обстоятельство указывает, по мнению авторов, на то, что внутримолекулярную водородную связь в исследованных соединениях нельзя рассматривать как нелокализованную связь типа О—Н... ОО... Н—О.
В. А.

59966. Диамагнетизм и водородная связь. Венкатесварлу, Срираман (Diamagnetism and hydrogen bond. Venkateswarlu K., Sriraman S.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 4, 433—437 (англ.)

Измерена диамагнитная восприимчивость (ДВ) бензойной (I), коричной (II) и салициловой (III) к-т в р-рах при разных конц-иях. Из изменения ДВ с конц-ией авторы заключают, что в C_6H_6, CCl_4 и C_2H_5OH (IV), I и II существуют в виде кольцевых димеров. В р-рах сильных доноров электронов: ацетоне (V), этилацетате (VI), диоксане (VII) и CH_3COOH (VIII), существуют мономеры I и II. У III в р-рителях IV, VI и VIII доминирует образование внутримолекулярной водородной связи (ВС), а для VII — ВС с р-рителем. ДВ р-ров VIII и VII и феноле показало, что VII разрушает даже сильную ассоциацию молекул VIII. Фенол действует как акцептор электронов, что приводит к образованию межмолекулярной ВС с VIII. В. Белова

59967. Возмущение переходов синглет — триплет ароматических молекул кислородом под давлением. Эванс (Perturbation of singlet — triplet transitions of aromatic molecules by oxygen under pressure. Evans D. F.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1351—1357 (англ.)

Исследовано влияние O_2 при давл. до 100 *атм* на спектры поглощения р-ров бензола, фторбензола, нафталина, α-бромнафталина, дифенила, стирола *транс*-стильбена, *цис*-стильбена, дифенилацетилена, дифенилбутадиена, антрацена, 9-метилантрацена, 9-нитроантрацена, флуорена, 3,4-дибензопирена, флуорантена, пирена, 1,2,3,4-дибензантрацена и акридина в $CHCl_3$. В большинстве случаев в спектрах поглощения наблюдаются переходы синглет — триплет, у которых полоса, с наибольшей длиной волны совпадает по положению с наиболее коротковолновой полосой в спектрах флуоресценции. На примере нафталина показано, что форма кривой поглощения в области переходов синглет — триплет не зависит от давления O_2. Оптич. плотность линейно растет с увеличением давления O_2. Влияние р-рителя на положение полос поглощения переходов синглет — триплет значительно меньше, чем в случае переходов синглет — синглет. Автор полагает, что появление полос переходов синглет — триплет в присутствии кислорода обусловлено его парамагнетизмом. Это объяснение подкрепляется результатами исследования влияния SO_2 на спектр поглощения 9-метилантрацена. В этом случае полосы переходов синглет — триплет не наблюдаются. В. Алексанян

59968 Д. О рассеянии медленных нейтронов молекулами водорода. Бримберг (On the scattering of slow neutrons by hydrogen molecules. Brimberg Stig. Thesis. doct. technol. Kungl. Tekn. Högsk. Stockholm, 1956, 125 pp.) (англ.)

См. также: Структура молекул: неорганич. 60320, 60327, 60330, 60333, 60335, 60337; органич. 60447, 60556; по рентген. данным 59984, 59990—59994, 59996, 59999—60002. Энергия связей 59895. Спектры 59901, 60010, 60176, 60177, 60203, 60205, 60331, 60610, 60650. Внутр. вращение. Реакц. способность 60431, 60432, 60442. Межмол. взаимодействие и водородная связь 60211, 60212

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

59969. Определение кристаллических структур с помощью аномального рассеяния ренгеновских лучей. Пепинский, Окая (Determination of crystal structures by means of anomalously scattered X-rays. Pepinsky R., Okaya Y.), Proc. Nat Acad. Sci. USA, 1956, **42**, № 5, 286—292 (англ.)

Обсуждение метода структурного исследования нецентросимметричных кристаллов, предложенного ранее (РЖХим, 1956, 49952) и опробированного на ряде структур. Указывается, что с помощью аномального рассеяния можно установить, является ли кристалл центросимметричным. Сравнение $P_c\,(u\,v\,w)$ с $P\,(u\,v\,w)$, полученной без аномального рассеяния, представляет собой метод, сходный с методом изоморфных замещений. Разобрано применение функции $P\,(u\,v\,w) - P_c\,(u\,v\,w)$, которая применима как к нецентросимметричным, так и к центросимметричным кристаллам. П. Зоркий

59970. Доля структурных факторов, знаки которых определяются выбранным атомом или группой атомов в молекуле. Сим (The fraction of structure factors determined in sign by a selected atom or group of atoms in a molecule. Sim G. A.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 177—179 (англ.)

Дан подсчет доли структурных факторов, знаки которых определяются в зависимости от r — корня отношения среднеквадратичных вкладов в структурные факторы тяжелого (атома или группы атомов) и остальной части молекулы для двух случаев: 1) случай одного тяжелого атома и большого числа легких атомов в асимметричной ячейке с $r = f_H / (f_L \sqrt{m})$, где f_H и f_L соответственно факторы рассеяния тяжелого и легкого атомов, а m — отношение числа легких атомов к числу тяжелых; 2) случай 2 больших групп атомов А и В с $r = (\Sigma f_A^2 / \Sigma f_B^2)^{1/2}$, где f_A и f_B — соответственно факторы рассеяния атома группы А и атома группы В. Рассматриваются ф. гр. $P\bar{1}$ и проекции других пространственных групп, содержащих только эту симметрию. Для проверки правильности выведенных значений доли структурных факторов, определенных по знаку, проведено исследование $F\,(h0l)$ полугидрата бромгидрата 11-аминоундекановой к-ты (РЖХим, 1956, 67701), которое показало, что атом Br определяет знаки 90,6% структурных факторов. Эта величина находится в удовлетворительном согласии с выведенным значением для данного r. Отмечено, что для $r > 1{,}5$ доля структурных факторов, знаки которых определяются тяжелым атомом, изменяется сравнительно медленно, причем преимущество увеличения числа определенных по знаку структурных факторов, полученное введением заменителя с самым высоким атомным номером, может быть сведено на нет из-за увеличения дифракционных эффектов, являющихся причиной этого замещения, и из-за уменьшения точности значений структурных факторов вследствие поглощения. И. Глазкова

59971. Характеры плоской кубической группы. Эдж (The characters of the cubic surface group. Edge W. L.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A237**, № 1208, 132—147 (англ.)

59972. Простой метод обработки результатов рентгеновских исследований под малыми углами, проведенных с помощью камеры Кратки. Кнапп (Ein einfaches Entschmierungs — Verfahren für Röntgenklemwinkel — Untersuchungen mit Hilfe der neuen Kratkyschen Kamera. Knapp Heinrich), Kolloid.-Z., 1955, **142**, № 2/3, 163—164 (нем.)

Описана методика работы с новой рентгеновской камерой (РЖХим, 1956, 68846). Отмечен источник погрешности, связанный с тем, что исследуемый препарат не находится в фокальной плоскости рентгеновского монохроматора. Предложен графич. метод внесения поправки в результаты измерений. А. Фройман

59973. *K*-спектры поглощения палладия в чистом металле и в сплавах Pd-Au. Манд (Les spectres d'ab-

sorption K du palladium dans le métal pur et dans les alliages Pd-Au. Mande Chintamani), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 6, 747—749 (франц.)

Приведены микрофотограммы K-спектров поглощения Pd в металле и сплавах с Au (67 и 45 вес. % Pd), снятые на рентгеновском спектрографе во втором порядке отражения. С длинноволновой стороны K-краев поглощения Pd в металле и сплавах наблюдается небольшой наплыв, длина волны которого (точка перегиба) равна 508,26 X. Ширина K-уровня Pd, вычисленная в предположении арктангенсоидальной формы наплыва, составляет 7,5 *эв*. Ширина L_{II}- и L_{III}-состояний с учетом ширины K_{α_1}- и K_{α_2}-линий Pd оценивается в 1 *эв*. Р. Баринский

59974. **Аллотропическое превращение кобальта. Себилло, Бибринг** (The allotropic transformation of cobalt. Sebilleau Françoic, Bibring Hervé), Sympos. mechanism phase transform. metals, 1955. London [1955], 209—217 (англ.)

59975. **β → α-Превращение в чистом олове и его разбавленных сплавах. Холл** (The β → α transformation in pure tin and its dilute alloys. Hall E. O.), Sympos. mechanism phase transform. metals, 1955. London [1955], 87—92 (англ.)

59976. **Кристаллография β → α фазового превращения в сплаве U-1,4 ат. % Cr. Бутчер, Роу** (The crystallography of the β → α phase transformation in uranium — 1.4 atomic per cent. chromium alloy. Butcher B. R., Rowe A. H.), Sympos. mechanism phase transform. metals, 1955. London, [1955], 229—242 (англ.)

59977. **β → α-Превращение в сплаве U-1,4 ат. % Cr. Ломер** (The β — α transformation in uranium — 1.4 atomic per cent chromium alloy. Lower W. M.), Sympos. mechanism phase transform metals, 1955. London [1955], 243—252 (англ.)

59978. **Определение статических искажений кристаллической решетки с применением рентгеновского излучения различной длины волны. Ильина В. А., Крицкая В. К.,** Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 5, 765—768

Изучено влияние жесткости излучения на измеренную величину статич. искажений в деформированном α-Fe и α-твердом р-ре Fe с 0,8% Nb. Образцы приготовлялись из напиленного порошка, причем порошок сплава отжигался при 800° в течение 2 час. Средние квадратичные смещения $\overline{u}_{ст}^2$ находились из $\ln(\alpha_1/\alpha_2) = 4\pi^2\overline{u}^2 [(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)] / 3a^2$, где $\alpha = J_{h_1k_1l_1} / J_{h_2k_2l_2}$, h, k, l — индексы Миллера, a — параметр кристаллич. решетки. Величина смещений, определенная на излучении Mo-K_α, сильно уменьшилась по сравнению с вычисленной из рентгенограмм, полученных на более мягких излучениях. Влияние жесткости излучения на измеряемую величину характеристич. т-ры θ исследовалось на порошках Ag и Al. Образцы снимались при комнатной т-ре и т-ре жидкого N_2 на излучении Mo-K_α и Co-K_α. θ определялась из $\ln(\alpha_{+23°} / \alpha_{-185°}) = 3h^2\varphi(\theta) [\Sigma_{i=1}^3 h_{i_2}^2 - \Sigma_{i=1}^3 h_{i_1}^2]/a^2mk$, где $\varphi(\theta) = (1/\theta) [\Phi(\theta/T_2)/(\theta/T_2) - \Phi(\theta/T_1)/(\theta/T_1)]$. Обнаружено, что θ не зависит от длины волны примененного излучения. Причина зависимости измеренной величины статич. смещений от жесткости лучей не установлена. А. К.

59979. **Образование сверхструктуры в сплаве $CdMg_3$. Стипл, Липсон** (Superlattice formation in the alloy $CdMg_3$. Steeple H., Lipson H.), Sympos. mechanism phase transform. metals, 1955. London [1955], 77—85 (англ.)

59980. **Структура ω-фазы в сплаве Ti-16%. V. Силкок, Дейвис, Харди** (The structure of the ω precipitate in titanium — 16% vanadium alloy. Silcock J. M., Miss, Davies M, H., Hardy H. K.), Sympos mechanism phase transform. metals, 1955. London [1955], 93—104 (англ.)

59981. **Структуры $ZrGe_2$, $HfSi_2$ и $HfGe_2$. Смит. Бейли** (The structures of $ZrGe_2$, $HfSi_2$ and $HfGe_2$. Smith J. F., Bailey D. M.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 341—342 (англ.)

$ZrGe_2$ (I), $HfSi_2$ (II) и $HfGe_2$ (III) исследованы методом Вейссенберга (λCu-K_α, ионизационная регистрация излучения). Параметры решетки (в A): I *a* 3,7893; *b* 14,975; *c* 3,7606; II 3,677; 14,550; 3,649; III 3,8154; 15,004; 3,7798; ф. гр. *Cmcm*. Все 3 соединения изоструктурны, координаты атомов: $\pm(0y\,^1/_4)(^1/_2, {}^1/_2 + y, {}^1/_4)$, $y = 0{,}106$ (Zr и Hf), 0,750 ($Si_{(1)}$ и $Ge_{(1)}$), 0,441 ($Si_{(2)}$ и $Ge_{(2)}$). R = 0,12 (I), 0,11 (II), 0,08 (III). Теплота образования из элементов, рассчитанная по уменьшению объема, составляет от —40 до — 45 *ккал/моль* (точность ~ 80%). Л. Ковба

59982. **Распределение электронной плотности и электропроводность кристаллов сернистого кадмия. Шувалов Ю. Н.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 12, 1553—1559

См. РЖХим, 1957, 22061, 25952.

59983. **Исправление к статье: Линдквист, Нигли «Кристаллическая структура треххлористой сурьмы»** (Erratum. Lindqvist Ingvar, Niggli Alfred), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **3**, № 2, 156 (англ.)

К РЖХим, 1957, 3556. Исправленные параметры структуры: Sb в 4 (*c*) *x* 0,025, *y* 0,995; $Cl_{(1)}$ в 4(*c*) *x* 0,671, *y* 0,077; $Cl_{(2)}$ в 8(*d*) *x* 0,132, *y* 0,176, *z* 0,066. В. Г.

59984. **Кристаллическая структура фторида двухвалентной меди. Билли, Хендлер** (The crystal structure of copper (II) fluoride. Billy Claudine, Haendler Helmut M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5 1049—1051 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование CuF_2. Кристаллы монокл. с параметрами решетки: *a* 3,32, *b* 5,54, *c* 4,59 A, β 83°20′, ρ (изм.) 4,85, *Z* = 2, ф. гр. $P2_1/n$. Съемки проводились методами порошка, колебаний и Вейссенберга на излучении Cu-K_α и Mo-K_α. Для определения структуры применялись метод проб и расчет проекций электронной плотности. Координаты атомов: Cu 0, 0,0; F 0,033, 0,300, 0,300. Межатомные расстояния и валентные углы: Cu—F 2,27, 1,93; F—F 2,61, 2,73 (ошибка ± 0,03); F — Cu — F 90°; Cu — F — Cu 130°. Шесть ионов F окружают ион Cu, образуя вытянутые октаэдры. Структура CuF_2 может быть отнесена к искаженному структурному типу рутила и близка к тетрагон. структуре NiF_2. Л. Школьникова

59985. **Гексагональная форма нитрида кремния. Вассилиу, Уайлд** (A hexagonal form of silicon nitride. Vassiliou B., Wilde F. G.), Nature, 1957, **179**, № 4556, 435—436 (англ.)

Рентгенографически (метод порошка) исследована гексагон. форма Si_3N_4, полученная в смеси с ромбич. модификацией при нагревании Si в атмосфере N_2 при 1200—1400°. Параметры решетки: *a* 7,60, *c* 15, 70 A; структура подобна структуре виллемита Zn_2SiO_4. Приведены значения *I* и *d* порошкограммы. В. Глазков

59986. **Изучение мозаичной структуры кристаллов. Бачковский, Бубакова** (Studium mosaikové struktury krystalů. Bačkovský Jindřich, Bubáková Růžena), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 6, 647—655 (чешск.); Чехосл. физ. ж., 1957, **7**, № 1, 80—90 (нем.; рез. русск.)

С помощью нового описываемого метода измерен угловой интервал отражения мозаичных блоков в кристалле KCl, выращенном из расплава. Найдено, что отражение рентгеновских лучей от этих блоков приближается к отражению от идеального кристалла в

соответствии с динамич. теорией Дарвина и Эвальда.
По резюме авторов

59987. **Локализация атомов водорода в кристаллической структуре моногидрата гидроокиси лития.** **Рабо, Ге** (Localisation de l'hydrogène dans la structure cristalline de la lithine monohydratée. Rabaud Hélène, Gay Robert), Colloque national sur l'optique moleculaire et la physicochimie structurale. Cahiers phys., 1956, № 74, 26—28 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 53730.

59988. **Элементарная ячейка ромбического $5CaO \cdot 3Al_2O_3$.** **Аруха** (The unit cell of orthorhombic pentacalcium trialuminate, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$. Aruja E.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 337—339 (англ.)

Кристаллы ромбич. $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ выращены в высокотемпературной микроскопич. установке из расплава смеси CaO и Al_2O_3 в мол. отношениях от 12 : 7 до 5 : 3. Ромбич. форма образуется при быстром охлаждении расплава от 1600° до 1070° с выдержкой при этой т-ре в течение 2—3 сек. и последующим подогревом до 1300° для получения только одного кристалла. Оптич. константы: бесцветный, не плеохроирует, 2-осный отрицательный, $2V = 88{,}5 \pm 0{,}8°$, $n_p = 1{,}680$, $n_m = 1{,}682$, $n_g = 1{,}685$. Острая биссектриса перпендикулярна плоскости спайности (001), тупая — параллельна оси *a*. По лауэграммам, рентгенограммам вращения и Вейссенберга установлено: *a* 10,975, *b* 11, 250, *c* 10,284 А, ρ 3,03 — 3,06, Z = 4, ф. гр. $C\,222_1$. Структура $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ близка к структуре геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, в которой все атомы Si замещены на Al и введены 2 дополнительных атома Ca на каждые 28 атомов O. Г. С.

59989. **Изучение перехода порядок — беспорядок в феррите лития $FeLiO_2$.** **Коллонг** (Etude de la transformation ordre — désordre du ferrite de lithium $FeLiO_2$. Collongues Robert), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 261—263 (франц.)

Продолжая изучение ферритов Li (Collongues R., Chaudron G., C. r. Acad. sci., 1950, **231**, 143), автор установил, что при нагревании $FeLiO_2$ с неупорядоченным расположением катионов (Posnjak E., Barth T., Phys. Rev., 1931, **38**, 2234) в течение 25 дней при 600° образуется упоминавшаяся ранее (Barblan и др., Helv. chim. acta, 1944, **27**, 88) тетрагон. структура (I) с параметрами решетки *a* 4,03, *c* 8,76 А; нагревание при 400° дает тетрагон. структуру (II), имеющую *a* 4,07, *c* 4,28. В результате нагревания при промежуточных т-рах сначала образуется II, которая постепенно переходит в I. В последней катионы расположены так же, как в $CuFeS_2$, во II — аналогично CuAu. Механизм перехода порядок — беспорядок подобен найденному для Fe_5LiO_8 (РЖХим, 1957, 22062). П. Зоркий

59990. **Кристаллическая структура феррита кальция и β-хромита кальция.** **Хилл, Пейзер, Рейт** (The crystal structure of calcium ferrite and β-calcium chromite. Hill Particia M., Peiser H. S., Rait J. R.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 12, 981—986 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование изоморфных соединений $CaFe_2O_4$ (I) и $CaCr_2O_4$ (II). Параметры ромбич. решетки: I *a* 9,16, *b* 10,67, *c* 3,012 А, II 9,07, 10,61, 2,99, *Z* = 4, ф. гр. *Pnam*. Съемки проводились методами порошка, вращения, колебания (λ Co-K_α) и Вейссенберга (λ Cu-K_α). Структура $CaFe_2O_4$ расшифрована по проекциям Паттерсона и Фурье и сечениям электронной плотности. Межатомные расстояния: $Fe_{(1)}$ — O 1,89—2,15, $Fe_{(2)}$ — O 1,95—2,06, Ca — O 2,29—2,55 А. Вероятная ошибка составляет ± 0,04 А. В структуре I 2 неэквивалетных иона Fe окружены по октаэдру 6 атомами O. Атом Ca окружен 8 атомами O, из которых 6 образуют тригон. призму, а 2 остальных располагаются в шахматном порядке с атомами Ca. Твердость кристаллов (6 по шкале Мооса) объясняется наличием каркаса структуры, образованного связями Fe — O. I не имеет кристаллич. структуры типа шпинели, подобно другим ферритам MFe_2O_4, из-за большого размера иона Ca, приводящего к к. ч. 8 или 9. Подтверждены параметры решетки, указанные ранее (Malquori G. L., Cirilli V. Third International Symposium on the Chemistry of Cement., Cement and Concrete Association, London, 1952), но опровергается наличие плотнейшей гексагон. упаковки атомов O.
Л. Школьникова

59991. **Структуры гексафторидов трехвалентных металлов.** **Боде, Фосс** (Strukturen der Hexafluorometallate (III). Bode Hans, Voss Ernst), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 1-2, 1—16 (нем.)

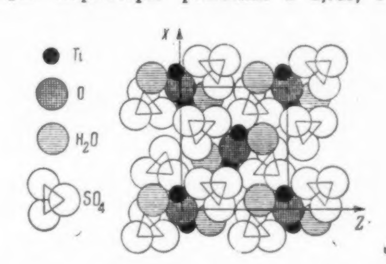
Проведено рентгенографич. исследование следующих соединений. Куб., тип α-$(NH_4)_3FeF_6$: α-$(NH_4)_3ScF_6$. Куб., тип. K_3FeF_6: K_3CrF_6; K_3FeF_6; Rb_3FeF_6; K_3NiF_6; Rb_3InF_6, Cs_3InF_6, Rb_3PrF_6, Rb_3CeF_6. Куб., тип K_3TlF_6: K_3InF_6; K_3TlF_6; K_3ScF_6. Тетрагон., тип. β-$(NH_4)_3ScF_6$: $(NH_4)_3InF_6$; β-$(NH_4)_3ScF_6$. Тетрагон., тип. Rb_3TlF_6: Rb_3TlF_6; Cs_3TlF_6; Rb_3YF_6; Cs_3YF_6; K_3YF_6. Координаты атомов определены методом проб, в некоторых случаях применялись одно- и двумерные синтезы Фурье. Структуры отдельных типов отличаются друг от друга лишь расположением октаэдров XF_6. Все структуры можно произвести от структурного типа $(NH_4)_3FeF_6$. Э. Юхно

59992. **Морфология и структура безводного сульфата никеля.** **Димарас** (Morphology and structure of anhydrous nickel sulphate. Dimaras P. I.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 313—315 (англ.)

Кристаллы $NiSO_4$ — ромбич. пластинки (с гранями {001}, {110}, {111}, {112}) или призмы с удлинением вдоль [1$\bar{1}$0]. Для исследования применялись методы вращения и Вейссенберга: *a* 5,155, *b* 7,842, *c* 6,338 А, Z = 4, ф. гр. *Cmcm*. Координаты атомов определены методом проб и с помощью геометрич. анализа: Ni в 4 (*a*); S в 4 (*c*) с *y* = 0,36; $O_{(1)}$ в 8 (*f*) 0*yz* с *y* = 0,25 и *z* = 0,05; $O_{(2)}$ в 8 (*g*) *xy* ¼ с *x* = 0,25 и *y* = 0,48. В структуре имеются тетраэдры SO_4 (S — O 1,53 и 1,60) и октаэдры NiO_6 (Ni — O 1,99 и 2,06). Л. Ковба

59993. **О кристаллической структуре $TiOSO_4 \cdot H_2O$.** **Лундгрен** (On the crystal structure of $TiOSO_4 \cdot H_2O$. Lundgren Georg), Arkiv kemi, 1957, **10**, № 5, 397—413 (англ.)

Рентгенографически исследованы кристаллы $TiOSO_4 \cdot H_2O$. Параметры решетки: *a* 9,788, *b* 5,120,



c 8,598 А, Z = 4, ф. гр. $P2_12_12_1$. Координаты атомов определены методами Паттерсона и Фурье (метод тяжелого атома). Идеализированная структура (см. рис), которую необходимо слегка деформировать, чтобы получить реальную структуру, имеет симметрию ф. гр. *Pnma*. Структура состоит из цепочек $(TiO)_n^{2n+}$, параллельных оси *b*. Эти цепочки соединены друг с другом группами SO_4^{2-}. Координация Ti — O дополняется

до искаженного октаэдра за счет соседних молекул H_2O. П. Павлов

59994. Кристаллическая структура роданида серебра. Линдквист (On the crystal structure of silver thiocyanate. Lindqvist Ingvar), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 1, 29—32 (англ.)

Рентгенографическое исследование проведено на образцах AgSCN, содержащих как небольшой избыток SCN^-, так и большой избыток Ag^+. Оба типа образцов дали идентичные порошкограммы. Монокристаллы получены из водно-аммиачного р-ра. Параметры решетки: *a* 8,74, *b* 7,96, *c* 12,32, β 138,6°, ρ (изм.) 3,920, Z = 8, ф. гр. *C2/c*. Положение атомов Ag и S определено из трехмерных синтезов Паттерсона и Фурье: Ag *x* 0,048, *y* 0,105, *z* 0,404; S *x* 0,211, *y* 0,217, *z* 0,700. Из разностной проекции ряда $(F_o - F_{Ag+S})$ определены координаты атомов N (*x* 0,349, *y* 0,067, *z* 0,047) и C (0,465, 0,186, 0,089). Основой структуры являются бесконечные цепочки (⊥ оси *c*)... Ag—S—C—N—Ag——S—C—N... состава AgSCN, образованные ковалентными связями атома Ag с атомами S и разных групп SCN^-. Расстояния между атомами внутри цепочки (в А): Ag—S 2,428 ± 0,011, Ag—N 2,223 ± 0,028, C—N 1,186 ± 0,068, C—S 1,636 ± 0,029. Цепочка имеет зигзагообразную форму и изогнута у атомов S (104°) и Ag (165°). При упаковке цепочек имеет место взаимодействие между атомами Ag—S (расстояния Ag—S равны 2,997 и 2,886 А). Структура AgSCN сравнивается с цепочечной структурой AgCN. Г. Гольдер

59995. Тетрафенилбораты аммония, калия, рубидия и цезия. Межараупс Г. П., Иевиньш А. Ф., Zinātniskie raksti. Latv. univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1956, 9, 49—53

Определена растворимость тетрафенилборатов K, NH_4, Rb и Cs в CH_3COCH_3, C_2H_5OH и эфире. Получены достаточно крупные для кристаллографич. и рентгенографич. исследований кристаллы. Определены параметры решетки и число молекул в элементарной ячейке. Резюме авторов

59996. Кристаллическая структура ацетилацетоната железа. Руф (The crystal structure of ferric acetylacetonate. Roof Raymond B., Jr), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 10, 781—786 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование $Fe(C_5H_7O_2)_3$, полученного из ацетилацетона и $Fe(OH)_3$. Кристаллы пластинчатые с преобладанием граней {001}, {210} и {010}. Показатели преломления: n_p 1,657, n_m (‖ *b*) 1,666, n_g (‖ *a*) 1,670; 2 *V* = —69°. Параметры ромбич. решетки: *a* 15,471, *b* 13,577, *c* 16,565 ± ± 0,002 А, ρ (изм.) 1,31, *Z* = 8, ф гр. *Pbca*. Съемки проводились методом рентгенгониометра. Структура определена из сечений Харкера, проекций Паттерсона и Фурье. Для уточнения координат построена частичная проекция ρ (001) с использованием 775 рефлексов типа *hk*0 и *hk*1 (9 последовательных приближений). Атом Fe окружен по октаэдру 6 атомами O из трех радикалов $(C_5H_7O_2)^{-1}$, имеющих плоскую конфигурацию. Связь Fe—O — промежуточная между ионной (2,05 А) и ковалентной (1,90 А), что обусловливает неионные свойства соединения и относительную устойчивость молекулы. Автор считает, что октаэдрич. координация атома Fe подтверждает резонансную модель, предлагаемую для органич. радикала. Отдельные молекулы в кристалле связаны в слои ван-дер-ваальсовыми силами, что приводит к совершенной спайности кристаллов параллельно {010} и хорошей спайности параллельно {210}. Л. Школьникова

59997. Параметры решетки синтетического нефелина. Миясиро, Миясиро (Unit cell dimensions of synthetic nepheline. Miyashiro Akiho, Miyashiro Tami), J. Fac. Sci., Univ. Tokyo, 1954, Sec. 2, **9**, № 2, 267—270 (англ.)

Рентгенографически исследованы твердые р-ры $Na_2Al_2Si_2O_8(Ne) — K_2Al_2Si_2O_8(Kp)$, полученные сплавлением различных кол-в Na_2CO_3, K_2CO_3, Al_2O_3 и SiO_2 при ~ 1200° в течение 20—40 час. Исследовались также образцы Ne_{100}, $Ne_{88,4}An_{11,6}$ и $Ne_{94,8}(4SiO_2)_{5,2}$. По полученным кривым зависимости величин *a*, *c*, *c/a* и ρ от состава образцов вычислены параметры для природного нефелина определенного состава, совпавшие в пределах ошибки опыта (± 0,010А) с измеренными. В. Глазков

59998. Термическое расширение гроссуляра. Вильсон (The thermal expansion of a grossularite garnet. Wilson L. G.), Austral. J. Phys., 1956, **9**, № 3, 403—405 (англ.)

Исследование гроссуляра проведено на образце из Санта Розали, Нижняя Калифорния, Мексика. Чистый $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ составляет 93,33% минерала; 5,61% — окислы железа. Исследование проводилось в высокотемпературной рентгеновской камере диам. 10,302 *см* с обратной симметричной съемкой, конструкции Кларка. Воспроизводимость промеров пленки ± 0,01 *см*. Проведена серия определений параметров решетки при различных т-рах. В качестве стандарта использовалась Pt, для которой из 27 определений в интервале 15—800° найдено, что $a = 3{,}91414 + 3{,}8 \cdot 10^{-5} t$ (kX) при стандартной ошибке $\pm 3 \cdot 10^{-4}$. Для гроссуляра проведено 28 измерений *a* в интервале 25—940°. Зависимость *a* от т-ры выражена ур-нием: $a = 11{,}8368 + 8{,}6 \cdot 10^{-5}\ t + 2{,}2 \cdot 10^{-8}\ t^2$ (kX) (стандартная ошибка $\pm 10^{-3}$ kX). Коэф. температурного расширения гроссуляра $da/adt = (^1/a)\ (8{,}6 \cdot 10^{-5} + 4{,}4 \cdot 10^{-8}\ t)$. Г. Сидоренко

59999. Структура дисульфида формамидина. Фусс, Юнсен (Structure of formamidine disulphide. Foss Olav, Johnsen Jonas), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 1, 189 (англ.)

Рентгенографически исследовались кристаллы $[(NH_2)_2CS]_2J_2 \cdot H_2O$. Параметры решетки: *a* 5,15, *b* 16,52. *c* 13,39 ρ изм. 2,47, *Z* = 4, ф. гр. *Pccn*. По проекциям Паттерсона, Фурье и разностным Фурье на (100) и (001) найдены координаты атомов. Результаты подтверждают наличие дисульфидной группы в молекуле, которая имеет обычное строение: длина связи S—S 2,04 А, угол C—S—S 98° и диэдрич. угол C—S—S/S——S—C 104°. Наименьшие межмолекулярные расстояния J—J 4,60 и 4,73, а J—S 3,91 и 3,95 А. Также изучалась структура соответствующего дибромида, принадлежащего к моноклинной сингонии с параметрами: *a* 8,61, *b* 5,12, *c* 12,40, β 99,5°, *Z* = 2, ф. гр. *P2/c*. В. П.

60000. Детальное уточнение кристаллической и молекулярной структуры антрацена. Крукшанк (A detailed refinement of the crystal and molecular structure of anthracene. Cruickshank D. W. J.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 11, 915—923 (англ.)

Проведено детальное уточнение координат атомов в структуре антрацена, опубликованной ранее (Mathieson A. McL. и др., Acta crystallogr., 1950, 3, 245, 251), с помощью учета анизотропного теплового движения атомов в молекуле. Тепловой фактор определялся в форме $\exp - (b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{23}kl + b_{13}hl)$. Коэф. b_{ij} вычислялись из условий равенства вторых производных наблюденной и вычисленной

электронных плотностей в точках истинного положения атомов с применением метода последовательных приближений. Анизотропные колебания атомов C выражены в виде тензоров поступательных и вращательных колебаний самой молекулы. Межатомные расстояния, вычисленные по полученным координатам, хорошо совпадают с найденными ранее (Acta crystallogr., 1952, **5**, 852). Ошибка в определении межатомных расстояний составляет 0,004 A, валентных углов — 12'. Е. Шугам

60001. Структура кристаллической триклинной формы селеноиндиго. Эллер (Sur la structure de la forme cristalline triclinique du sélénoindigo. Eller Hélène von), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 8, 1041—1042 (франц.)

Как указывалось ранее (РЖХим, 1956, 70977), селеноиндиго имеет 3 кристаллич. формы: 2 моноклинные и 1 триклинную. Работа посвящена рентгенографич. исследованию триклинной формы. Из проекции Паттерсона $P(0yz)$ найдены координаты: $Se_{(1)}$ y —0,023, z 0,1235; $Se_{(2)}$ — 0,186, 0,555. По найденным координатам Se определены знаки структурных амплитуд $F(0kl)$ и построена проекция электронной плотности. В проекции выявлена молекула, обладающая центром симметрии и имеющая *транс*-конфигурацию. Положения атомов Se, C и O, найденные из проекций, хорошо совпадают с полученными при помощи фотосумматора на основе 350 структурных амплитуд F (эксп.). Г. Г.

60002. Уточнение структуры тетраметилпиразина методом наименьших квадратов. Кромер (Least-squares refinement of the structure of tetramethylpyrazine. Cromer Don T.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 2, 254—255 (англ.)

Произведено уточнение структуры тетраметилпиразина (Cromer D. T. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5587) методом наименьших квадратов. Молекула плоская. Среднее отклонение атомов от плоскости ± 0,008A, максим. отклонение — 0,017A. Кратчайшие внутримолекулярные расстояния между группами CH_3: 3,74 ± 0,013A и 3,85 ± 0,013A. Фактор сходимости R = 0,16. Т. Хоцянова

60003. Разрешающая сила электронного эмиссионного микроскопа с диафрагмой и спектр скоростей прошедших электронов. Фер, Симон (Pouvoir séparateur d'un microscope électronique à émission en présence d'un diaphragme, et spectre de vitesse des électrons transmis. Fert Charles, Simon René), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 9, 1177—1179 (франц.)

60004. Метод наблюдения урана в электронном фотоэмиссионном микроскопе. Игнен, Гози (Une méthode d'observation de l'uranium au microscope électronique à photoémission. Huguenin E. Louis, Gauzit Maurice), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1309—1311 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 3581, 33693.

60005. Зависимость структуры испаренных пленок серебра от скорости движения конденсирующихся атомов при ударе о подложку. Азиз, Скотт (The effect of incident atomic velocity on the structure of evaporated silver films. Aziz R. A., Scott G. D.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 8, 731—736 (англ.)

Изучена зависимость электронно-микроскопич. структуры испаренных пленок Ag с толщиной 50—500 A от скорости движения конденсирующихся атомов металла при ударе о подложку. Уменьшение скорости движения испаренных атомов Ag по сравнению со свободным полетом достигалось путем впуска в прибор N_2 при давл. $3 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст., а также отражением пучка атомов от экрана из тефлона. Электронно-микроскопич. данные в согласии с электрич. измерениями показывают, что наиболее сплошные пленки получаются при испарении Ag в присутствии N_2 и наименее сплошные — в высоком вакууме. Свойства пленок, полученных при отражении атомного пучка от тефлона, занимают промежуточное положение. Эти закономерности, по мнению авторов, объясняются тем, что быстрее летящие частицы при ударе о подложку приобретают более высокую поверхностную подвижность, способствующую образованию более редких, крупных и плотных агрегатов. И. Третьяков

60006. Отклонения от строгой гетерополярности в кристаллических галогенидах двухвалентных элементов. Моррис (Deviations from strict heteropolarity in crystalline halides of divalent elements. Morris D. F. C.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 1, 8—12 (англ.)

Для 25 галогенидов различных двухвалентных элементов вычислены значения энергии кристаллич. решетки по циклу Борна — Габера (U (эксп.)) и в предположении чисто ионного типа кристалла по ур-нию Борна (U (теор.)). По размерам радиусов катионов (r) соединения разбиты на две группы: r равен 0,95—1,35 A и r равен 0,6—0,9 A. Показано, что если в пределах каждой группы расположить соединения одинакового структурного типа в ряд по возрастающим значениям разности Δ = U (эксп.) — U (теор.), то в этом ряду симбатно с изменением Δ (характеризующей отклонение от строгой гетерополярности) изменяется и значение второго ионизационного потенциала. М. Х. Карапетьянц

60007. Радиационные нарушения в алмазе и SiC. Праймак, Фукс, Дей (Radiation damage in diamond and silicon carbide. Primak W., Fuchs L. H., Day P. P.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 5, 1184—1192 (англ.)

Установлено, что в алмазе и в SiC при облучении их в ядерном реакторе образуются, как и в графите, сильные радиационные нарушения. Расширение кристаллов, измеренное рентгенографически и пикнометрически, достигает 3,7%, а запасенная энергия 400 *кал/г*. В процессе отжига при постепенном повышении т-ры от 150 до 1200° восстановление исходных размеров кристалла и выделение запасенной энергии протекают параллельно. Исследована зависимость скорости выделения энергии от т-ры и определена энергия активации, соответствующая отдельным стадиям отжига. А. Хейнман

60008. Диффузия и окисление металлов. Симнад (Diffusion and oxidation of metals. Simnad Massoud T.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 3, Part 2, 617—626 (англ.)

Обзор. Библ. 339 назв. А. Х.

60009. Взаимная диффузия в системе медь — сурьма. Хёйман, Хейнеман (Mehrphasendiffusion im System Kupfer — Antimon. Heumann Th., Heinemann Friedrich), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 1160—1169 (нем.)

Исследованы фазы, возникающие при взаимной диффузии в образцах Cu и Sb при их совместном нагревании до 390° под давлением. При низких давлениях образуется только богатая сурьмой γ-фаза (49 вес.% Sb).

Увеличение давления приводит к возникновению в диффузионном слое, наряду с γ-фазой, также и ϰ-фазы (39 вес.% Sb). Образования δ-фазы (31 вес.% Sb) не обнаружено. Толщины слоев образующихся фаз растут по параболич. закону с некоторыми отступлениями, которые могут быть связаны с возникновением пор и других дефектов в месте соприкосновения образцов. С помощью радиоактивных изотопов доказано, что образование промежуточных фаз происходит только за счет диффузии Cu в направлении градиента конц-ии, несмотря на достаточную подвижность Sb в этих фазах. В. Нешпор

60010. Влияние деформации на спектры кристаллов. Броуде В. Л., Пахомова О. С., Прихотько А. Ф., Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 3, 323—329

Исследовано влияние плоского растяжения на спектры поглощения тонких кристаллич. пленок нафталина, антрацена, бензола и CdS при 20,4° К. Растяжение пленок достигалось их охлаждением от ∼ 293 до 20,4° К в условиях жесткого закрепления между двумя стенками кварцевой кюветы или жесткого оптич. контакта на кварцевой пластинке (Деформация пленок при указанном охлаждении составляла ∼5%). Спектры сравнивались со спектрами недеформированных кристаллов при 20,4° К). При толщине пленок ∼ 0,01 μ деформация однородна по всем образцам, и наблюдается практически параллельный сдвиг спектров с сохранением правил отбора для оптич. переходов. Сдвиг приписан изменению межмолекулярных расстояний. При толщинах пленок ∼ 1 μ деформация падает от краев к средней части пленки, наблюдается сдвиг, размытие, уширение и резкая поляризация полос поглощения мол. серии, слабо поляризованной в недеформированном кристалле. На основании теории А. С. Давыдова (Тр. Ин-та физики АН УССР, 1951, вып. 1) поляризация приписана делокализации экситона. А. Хейнман

60011. Узкие линии поглощения в спектре SiO_2 вблизи 3400 *см*$^{-1}$. Басс, Бройда (Sharp line absorption in silica near 3400 cm^{-1}. Bass Arnold M., Broida Herbert P.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 2, 163—164 (англ.)

В спектре поглощения плавленой SiO_2 при ∼4,2° К наблюдается 6 узких линий (полуширина < 2,5 *см*$^{-1}$) в области 3303,5—3515,68 А. В спектре кристаллич. бразильского кварца имеются только 2 наиболее интенсивные из этих линий при 3364,33 и 3471,85 А. При повышении т-ры линии смещаются в сторону высоких частот, расширяются и ослабляются. Поскольку в спектре образца плавленой SiO_2 фирмы Корнинг не оказалось этих линий, авторы приписывают их примесям. А. Хейнман

60012. Наблюдение некоторых кристаллохимических превращений в твердых фазах по спектрам люминесценции. Трофимов А. К., Толкачев С. С., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 4, 102—112 (рез. англ.)

Исследована зависимость линейчатых спектров люминесценции активаторов Eu и Cr от кристаллохим. и хим. превращений в твердой фазе, служащей основанием фосфора. В непрерывном ряду смешанных кристаллов [CaF_2 — SrF_2]-Eu величина смещения максимума некоторых линий люминесценции CaF_2-Eu изменяется приблизительно пропорционально составу. Линии в спектре смешанных кристаллов размыты, что приписано статистич. распределению катионов компонент. γ-Al_2O_3-Eu дает диффузный спектр люминесценции с $\lambda_{макс}$ ∼ 620 *мμ*, а α-Al_2O_3-Eu дает линейчатый спектр. Полиморфное превращение γ → α сопровождается постепенным переходом от диффузного к линейчатому спектру. Т-ра превращения γ → α 980° для Al_2O_3, полученной из $Al(NO_3)_3$, и 1200° для Al_2O_3, полученной из $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ или $Al(OH)_3$. При нагревании $Al_2(SO_4)_3$-Eu линейчатый спектр этого в-ва ослабевает в области разложения (530—880°), и при 880° наблюдается только диффузный спектр γ-Al_2O_3, который при 1200° переходит в линейчатый спектр α-Al_2O_3. Исследованы р-ции образования шпинелей, алюминатов щел. мет. и $BeAl_2O_4$ + + MgO → $MgAl_2O_4$ + BeO, продукты которой, кроме BeO, активированные Cr, дают фосфоры с различными линейчатыми спектрами люминесценции в красной области. При прокалке смеси $BeAl_2O_4$ с MgO и 0,2% Cr линии $MgAl_2O_4$-Cr появляются при 1200°. Во всех описанных процессах колич. данные получить не удалось. А. Хейнман

60013. Фотосопротивление из PbSe и PbTe для инфракрасной области спектра. Пивковский (PbSe and PbTe infra red detectors. Piwkowski Tomasz), Acta phys. polon., 1956, **15**, № 4, 271—274 (англ.; рез. русск.)

Предложен метод получения тонких сублимированных слоев PbSe и PbTe, сохраняющих свои фотоэлектрич. свойства при хранении на воздухе. А. Хейнман

60014. Люминесценции $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Гроскауфманис, Алканис (Aluminija chlorida kristalhidrata ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) luminescence. Groskaufmanis A., Alkanis U.), Zinātniskit raksti. Latv. univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1956, **9**, 81—87 (лат.; рез. русск.)

После 5—10-часового облучения УФ-лучами кристаллы $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ начинают люминесцировать в области ∼410—635 *мμ*. При повторном облучении люминесценция начинается сразу, независимо от темновой паузы после 1-го облучения. Спектр люминесценции состоит из большого числа плохо разрешенных максимумов и нескольких главных максимумов. Положение тех и других совпадает с положением линий излучения в искровых спектрах Al II и Al III. Высказано предположение, что под действием УФ-лучей электроны от ионов O^{2-} переходят к ионам Al^{3+} и таким образом увеличивают гомеополярную составляющую Al—O. А. Хейнман

60015. Люминесценция некоторых «чистых» солей. Архангельская В. А., Феофилов П. П., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 1, 107—115

Исследованы спектры люминесценции «чистых» солей: красной HgJ_2, PbJ_2, AgJ, CdS, куб. и гексагон. ZnS при 77° К. Спектры всех в-в состоят из ряда полос (П), расширяющихся при продвижении в длинноволновую сторону. Наиболее коротковолновые и соответственно наиболее узкие П непосредственно примыкают к столь же узким П поглощения, наблюдаемым у этих солей при низких т-рах вблизи границы основного поглощения. Стоксово смещение узких П излучения равно их полуширине. При увеличении интенсивности (*I*) возбуждающего света, *I* коротковолновых П излучения растет быстрее, чем линейно, а *I* длинноволновых медленнее, чем линейно. Для всех П, особенно коротковолновых, наблюдается сильное температурное тушение. Все П излучения поляризованы. Кинетика люминесценции в длинноволновых П типична для кристаллофосфоров в области температурного тушения; в узких П она не исследована. Длительность свечения не ⩽10^{-6} сек. Указано, что если узкие П поглощения обусловлены возбуждением экситона, то узкие П излучения можно объяснить его аннигиляцией. Однако такое объяснение не согласуется с сильными колебаниями в положении узких П поглощения и излучения и, кроме того, противоречит данным П. Н. Коханенко (РЖХим, 1954, 32078) о примесном (сверхстехиометрич.) происхождении узких П в «чистых» солях. «Чистые» в-ва выделены в особую группу кристаллофосфоров. А. Хейнман

60016. Исследование послесвечения иона Eu^{3+} в фосфоре на основе окиси тория. Фок М. В., Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 1, 127—135

Исследовано послесвечение ионов Eu^{3+} в фосфорах на основе ThO_2 и $ThO_2 \cdot Th(SO_4)_2$ в интервале $3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$ сек. в линиях λ 590, 610, 617, 620,5, 634 и 587 *мμ*. Все линии, кроме последней, в течение некоторого времени после прекращения возбуждения не затухают, а разгораются. Линия λ 590 *мμ* достигает максим. яркости через $2 \cdot 10^{-3}$ сек, а остальные — через $5 \cdot 10^{-4}$ сек. после прекращения возбуждения. Это объясняется большим временем жизни возбужденного состояния τ иона Eu^{3+} при рекомбинационном механизме послесвечения. Полуфеноменологич. методом по кривым послесвечения каждой линии вычислены τ для соответствующих возбужденных состояний. Полученные значения τ близки к интервалам времени от прекращения возбуждения до момента, когда данная линия достигает максимума яркости. А. Хейнман

60017. **Новые методы исследования релаксационных процессов и центров захвата в кристаллофосфорах. Лущик Ч. Б.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 2, 220—228

Обзор. Рассматриваются методы термич. обесцвечивания и термооптич. высвечивания, а также некоторые применения этих методов к изучению механизма и кинетики люминесценции и к исследованию центров захвата. Библ. 29 назв. А. Хейнман

60018. **Влияние облучения на диэлектрические потери люминесцентного сульфида ZnS-CdS. Соудек** (Vliv ozáření na dielektrické ztráty luminiscenčního sirníku zinečnato-kademnatého. Soudek Ivan), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 1, 106—107 (чешск.); Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 1, 119—120 (англ.)

Исследована зависимость диэлектрич. потерь фосфора ZnS (50%)-CdS (50%), активированного Ag, от длины волны при облучении светом λ 433—694 *мμ*. Коротковолновое излучение увеличивает потери. Длинноволновая граница этого эффекта приблизительно совпадает с краем собственного поглощения основания фосфора. Длинноволновое излучение уменьшает потери. На чистом ZnS, активированном Ag, эти эффекты не обнаружены. А. Хейнман

60019. **Приготовление и электрические свойства тонких пленок висмута. Коломбани, Юэ** (Préparation et propriétés electriques des couches minces de bismuth. Colombani Antoine, Huet Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 6, 755—758; Исправление (Errata), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 10, 1423 (франц.)

Исследована зависимость электрич. свойств напыленных в вакууме тонких пленок Bi от т-ры, толщины и термообработки. Для пленок, толщина которых < 100 А, наблюдается спонтанное уменьшение электросопротивления со временем вплоть до достижения постоянного значения. С увеличением толщины пленок сопротивление их падает, стремясь к значению, известному для массивного металла. До 220° сопротивление обратимо уменьшается с ростом т-ры. Э. д с. Холла пленок прямо пропорциональна полю, сопротивление пленок в магнитном поле растет с напряжением поля и с толщиной пленки. Ю. Ирхин

60020. **Температурная зависимость фотопроводимости антрацена в воздухе. Бри, Лайонс** (Effect of heat upon anthracene photoconductance in air. Bree A., Lyons L. E.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1284—1285 (англ.)

Обнаружено, что при нагревании кристалла антрацена (I) на воздухе фотопроводимость Δσ быстро растет в интервале от 20 до ~ 80—90° и далее снова быстро падает в интервале 90—120°. При понижении т-ры от 120 до 20° Δσ продолжает слабо уменьшаться. На освещенной поверхности I образуется желтое в-во, которое по спектрам поглощения и данным полярографич. анализа идентифицировано как антрахинон (II). II образуется в результате разложения перекиси I при комнатной т-ре. Кол-во II при 20° пропорционально времени облучения I. Предложено объяснение влияния т-ры на Δσ. При повышении т-ры сначала образуется перекись I (РЖХим, 1957, 22159), которая увеличивает конц-ию или подвижность носителей. При высокой т-ре в результате превращения перекиси I в II образуется большое кол-во II, нарушающее взаимодействие между I и O_2, и Δσ падает. При охлаждении слой II сохраняется и Δσ остается низкой. А. Хейнман

60021. **Фотопроводимость KJ и RbJ с *F*-центрами в области собственного поглощения этих кристаллов. Чаурский Н. И.,** Уч. зап. Ростовск.-н./Д. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 1, 127—137

Исследовано спектральное распределение фотопроводимости Δσ тонких монокристаллич. слоев KJ и RbJ при комнатной т-ре в области 2—5,7 *эв*, т. е. включая первые УФ-максимумы собственного поглощения при 5,63 *эв* для KJ и 5,51 *эв* для RbJ. До окрашивания кристаллов УФ-светом Δσ в интервале 2—5,7 *эв* равна нулю, что объяснено экситонным механизмом поглощения. В кристаллах с *F*-центрами Δσ возрастает в области 2—4,2 *эв* и не изменяется в области 4,2—5 *эв*. Δσ в интервале 2—5 *эв* приписана непосредственной ионизации *F*-центров светом. При дальнейшем увеличении *hν* Δσ резко возрастает до максимума, совпадающего с максимумом собственного поглощения. В области *hν* > 5 *эв* Δσ пропорциональна коэф. поглощения. В основной полосе Δσ приписана ионизации *F*-центров в результате взаимодействия с экситонами. А. Хейнман

60022. **Временное нарастание фототока при образовании *F*-центров в KJ и RbJ. Чаурский Н. И.,** Уч. зап. Ростовск. н./Д. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 1, 139—142

При облучении напыленных в вакууме слоев KJ и RbJ светом с *hν* 5,56 *эв*, т. е. в основной полосе поглощения, происходит образование *F*-центров, сопровождающееся возрастанием фототока до некоторого предельного значения. Поскольку при облучении неокрашенных кристаллов в основной полосе фотопроводимость отсутствует (см. предыд. реф.), то образование *F*-центров приписано захвату электрона из экситона вакантным анионным узлом. А. Хейнман

60023. **Расположение катионов и магнитные свойства ферритов-хромитов меди. Мияхара, Онниси** (Cation arrangement and magnetic properties of copper ferrite-chromite series. Miyahara Syohei, Ohnishi Haruyuki), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 12, 1296—1297 (англ.)

Изучались кристаллич. структура и магнитные свойства ферритов-хромитов Cu. Большинство образцов имело структуру шпинели, в нескольких образцах наблюдались тетрагон. искажения. Предложена общая ф-ла $(Cu_xFe_{1-x})[Cu_{1-x}Fe_{1+x-t}Cr_t]O_4$, где ( ) и [ ] соответственно тетраэдрич. и октаэдрич. расположение катионов. Намагниченность образцов измерялась при разных т-рах и при напряженности поля 7000 *э* (полное насыщение). Точка Кюри понижается почти линейно с ростом *t*. Магнитные моменты, рассчитанные по теории Неэля, и опытные данные совпадают только при *t* = 0; с ростом *t* расхождение увеличивается. Б. Соболев

60024. **Антиферромагнитный резонанс в гидратированном хлориде меди при 32 000 *Мгц*. Герритсен, Оккес, Бёльгер, Гортер** (Antiferromagnetic resonance in hydrated copper chloride at 32 000 MHz. Gerritsen H. J., Okkes R. F., Bölger B., Gorter C. J.), Communs Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, № 300B, 1—10, Repr.-Physica, 1955, **21**, 629 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 21840.

60025. Исправление к статье: Нагамия «Теория антиферромагнитного резонанса в $CuCl_2 \cdot 2H_2O$» (Errata. Nagamiya Takeo), Progr. Theoret. Phys., 1956, **15**, № 3, 306 (англ.)
К РЖХим, 1955, 13522.

60026. Дальнейшие исследования магнитных свойств хромокалиевых квасцов при температурах ниже 1°К. Бён, Стенланд, Клерк, Гортер (Further researches on the magnetic properties of potassium chromium alum below 1°K. Beun J. A., Steenland M. J., Klerk D. de, Gorter C. J.), Communs Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, № 300A, 1—12 (англ.)
См. РЖХим, 1956, 35188.

60027. О явлениях фазового распада при старении сплава Al-Ag в тонких напыленных пленках. Фукано, Огава (Study on precipitation phenomena during aging of the Al-Ag alloy in thin evaporated films. Fukano Yasushige, Ogawa Shiro), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 11, 971 (англ.)

60028. О полигонизации кристаллов каменной соли. Хосоя, Сатакэ, Такаги (On the polygonization of rock salt crystals. Hosoya Sukeaki, Satake Seiya, Takagi Satio), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 12, 1228—1231 (англ.)

60029 К. Химия органических диэлектриков. Руководство по курсу. Для специальности «Диэлектрики и полупроводники» радиотехн. фак. ЛПИ. Котон М. М. Ленингр. политехн. ин-т, Л., 1957, 109 стр., илл.

См. также: Рентгеногр. исслед. 60050, 60082, 60309, 60310, 60315, 60318, 60747. Фазовые превращения, полиморфизм 60166. Термодинамика 60063, 60066, 60067. Рост 60086.

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

60030. Решеточная теория квантовой жидкости. Коиде (A lattice theory of quantum fluids. Koide Shoichiro), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 1, 7—14 (англ.)
Применением процедуры «решеточного пространственного квантования» развит квантово-механич. метод ячеек («теория свободного объема») для жидкостей с учетом движения (миграции) молекул из ячейки в ячейку; это движение представлено недиагональными членами гамильтониана в конфигурационном представлении. Показано, что при этом движении вид статистики играет существенную роль. Обсуждены случаи основного состояния бозе-жидкости и λ-переход жидкости гелия. В. Урбах

60031. Об общей теории Крамерса броуновского движения. Бринкман (On Kramers' general theory of Brownian motion. Brinkman H. C.), Physica, 1957, **23**, № 1, 82—88 (англ.)
Теория Крамерса (Kramers H. A., Physica, 1940, **7**, 284) одномерного броуновского движения обсуждается с точки зрения статистич. термодинамики. Автор приходит к выводу, что теория Крамерса справедлива только для некоторого спец. типа случайной силы и поэтому является лишь незначительным обобщением теории Эйнштейна. И. Ш.

60032. Решеточная модель жидкого гелия. I. Мацубара, Мацуда (A lattice model of liquid helium. I. Matsubara Takeo, Matsuda Hirotsugu), Progr. Theoret. Phys., 1956, **16**, № 6, 569—582 (англ.)
Предложена модель для объяснения свойств жидкого He (ЖГ) вблизи точки перехода. ЖГ рассматривается как решетка, в узлах которой находятся атомы He либо дырки. Атомы могут перемещаться путем обмена местами с соседней дыркой. Чтобы учесть взаимную непроницаемость атомов He, на операторы рождения и уничтожения атомов во вторичном квантовании кроме обычных правил коммутации для бозе-частиц наложены еще фермиевские правила квантования. Это выражает собой тот факт, что два атома не могут находиться в одном узле решетки. После этого гамильтониан, в котором учтено притяжение соседних атомов, становится формально аналогичным гамильтониану ферромагнетика. λ-Точка гелия в этой модели соответствует точке Кюри ферромагнетика, а звук в ЖГ — спиновым волнам в ферромагнетике. По мнению авторов, подобная модель может правильно описывать свойства фазового перехода ЖГ. Л. Питаевский

60033. Физика жидкого гелия. Бруэр (Physics of liquid helium. Brewer D. F.), Nature, 1957, **179**, № 4550, 79—82 (англ.)
Излагаются основные результаты сообщений (частично еще не опубликованных в печати), сделанных 2 ноября 1956 г. на «дискуссионном дне», организованном Комитетом по низким т-рам Физического о-ва Англии.

60034. Уравнение состояния сжатого газа. Ротт Л. А., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 12, 2827—2828
Предложено полное ур-ние состояния для сильно сжатого чистого газа в виде $\ln(p - RT/V) - \ln A = C(r_0 - r)/T$, где p — давление газа (*атм*), V — объем (*см³/моль*), T — т-ра, R — универсальная газовая постоянная, $r = \sqrt[3]{V}$; A, C, r_0 — постоянные. Средние отклонения вычисленных по ур-нию значений V для N_2 и NH_3 от эксперим. данных (Циклис Д. С., Докл. АН СССР, 1951, **79**, 289; РЖХим, 1954, 30294) составили соответственно 0,79 и 0,82%. Ю. Заверняев

60035. О сильно диссоциированных газах. Бюхнер, Штробель (Zur Kenntnis stark dissoziierter Gase. Büchner Eberhard, Strobel Reinhold), Z. Flugwiss., 1957, **5**, № 2, 33—43 (нем.; рез. англ., франц.)
Рассматриваются газы, значительная часть которых диссоциирована: двухатомный газ (водород) и многокомпонентная система (горючая смесь водорода, кислорода и углерода). Получены изотермы в координатах энтальпия — энтропия. Оценена область применимости ф-лы Вагнера. В. Анзигитов

60036. Определение теплоемкости жидкостей в электрическом калориметре по кривой зависимости температуры от времени. Крупка, Горак (The determination of the specific heat of a liquid in an electric calorimeter from the time dependence of the temperature. Krupka František, Horák Zdeněk), Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 6, 612—619 (англ.; рез. русск.)
Выведены ф-лы для вычисления теплоемкости жидкости (C) из калориметрич. опыта, проведенного без начального и конечного периода при постоянной т-ре оболочки, на основе одной зависимости т-ры калориметра от времени при нагреве. Для быстрого определения зависимости C от т-ры предложен более простой, но менее точный способ, основанный на сравнении кривых зависимости т-ры калориметра от времени для исследуемой жидкости и жидкости с известной C при одинаковой мощности тока в нагревателе калориметра. В. Колесова

60037. Термическая транспирация. Приложение уравнения Лианга. Беннетт, Томпкинс (Thermal transpiration: application of Liang's equation. Bennett M. J., Tompkins F. C.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 2, 185—192 (англ.)

Предложено следующее обобщение ур-ния Лианга (РЖХим, 1956, 31854) $R = p_1 / p_2 = [\alpha_{He} (f\Phi_g X)^2 + \beta_{He} (f\Phi_g X) + R_m] / [\alpha_{He} (f\Phi_g X)^2 + \beta_{He} (f\Phi_g X) + 1]$. Здесь $R_m = (T_1/T_2)^{1/2} \leqslant 1$, p_1 — давление в *мм* рт. ст. при более низкой т-ре T_1 (в °K), p_2 — измеряемое давление (в *мм* рт. ст.) в камере при т-ре T_2, $X = p_2 d$, d — внутренний диаметр (в *мм*) трубки, через которую происходит транспирация, $\alpha_{He} = 3,70 \cdot (1,70 - 2,6 \cdot 10^{-3} \Delta T)$, $\Delta T = T_2 - T_1$, $\beta_{He} = 7,88 \cdot (1 - R_m)$, эксперим. значения величин Φ_g: He 1,00, Ne 1,30, H_2 1,44, Ar 2,70, O_2 2,87, CO 3,31, N_2 3,53, Kr 3,90, CO_2 4,52, Xe 6,41, C_2H_4 6,72. Величины Φ_g для неполярных газов могут быть оценены также теоретически по ур-нию $\lg r_0 = 0,43 + 0,24 \lg \Phi_g$, где r_0 — диаметры столкновений, вычисленные ранее (Hirchfelder и др., J. Chem. Phys; 1948, **16**, 968; Chem. Revs., 1949, **44**. 205). Величина $f = 1$ при $d < 1$ *см* и $f = 1,22$, если $d > 1$ *см*. Измерения для CO, CO_2 и O_2, а также литературные данные для других газов хорошо описываются предложенным ур-нием. Л. Малкин

60038. **Расчет скорости звука в нефтяных фракциях по кинематической вязкости, показателю преломления и плотности. Корнелиссен, Уотерман** (Prediction of the velocity of sound in mineral oil fractions from kinematic viscosity, refractive index and density. Cornelissen J., Waterman H. I.), Fuel, 1957, **36**, № 2, 130—134 (англ.)

Если на осях трехмерной системы координат отложить логарифм вязкости, показатель преломления и плотность, то можно, как показано, по нескольким данным построить поверхности постоянной скорости звука. Сечения этих поверхностей плоскостями, перпендикулярными оси логарифма вязкости, дают возможность оценивать скорость звука в некоторой определенной фракции. Расчеты, проведенные для фракций различных нефтей, незначительно расходятся с наблюдениями. В. Анзигитов

60039. **Об определении фактора ориентации жидкого кристалла с помощью значений показателей преломления. Шатлен** (Sur la détermination du facteur d'orientation dans le monocristal liquide à partir des valeurs des indices de réfraction. Chatelain P.), J. phys. et radium., 1956, **17**, № 12, S69—S70 (франц.)

Для описания структуры жидкого кристалла вводится фактор, характеризующий ориентацию молекул относительно оси анизотропии: $\varphi(t) = 1 - (^3/_2)\sin^2\Theta$. Приводятся ф-лы, пользуясь которыми можно определить $\sin^2\Theta$ по показателю преломления обыкновенного или необыкновенного лучей. Для случая *n*-азоксианизола получены значения $\varphi(t)$ при различных т-рах. В. Колесова

60040. **Критический кохезилий неона. Бруни** (Il coesile critico del neon. Bruni Giordano), Monit. tecn., 1957, **63**, № 1, 16—22 (итал.)

60041. **Применение уравнения Паолуци к этану. Ди-Сью** (Applicazione all'etano dell'equazione di Paoluzi. Di Ció Alessandro), Idrocarburi, 1956, **5**, № 11, 17—18 (итал.)

Ур-ние Паолуци $(c/RT)(p + a/V^2)^2 + (p + a/V^2) = RT/(V - b)$ использовано для расчета термодинамич. свойств этана, когда a 1,484, b 0,07045, c 0,381. Изотермы для 250, 200, 150, 100° дают максим. расхождение с наблюдениями $\sim 2\%$ при плотностях до 5 *моль/л* и 6% при плотностях до 10 *моль/л*. При высоких плотностях ур-ние Паолуци лучше описывает свойства этана, чем ур-ние Бэтти — Бриджмена. В. Анзигитов

60042. **Дисперсия фотоупругих постоянных расплавленного кремния. Джог, Кришнан** (Dispersion of the photoelastic constants of fused silica. Jog E. S., Krishnan R. S.), Nature, 1957, **179**, № 4558, 540—541 (англ.)

Пьезооптические постоянные q_{11} и q_{12} коэф. оптич. напряжения $c = n^2(q_{12} - q_{11})/2$ определены в интервале длин волн 2250—5700 A, описанными ранее методами (Filon L. N. G., Harris F. C., Proc. Roy. Soc., 1931, **130**, 410; Ramachandran G. N., Proc. Ind. Acad. Sci., 1947, **25**, 208). Значения q_{12} растут от $2,35 \cdot 10^{-13}$, а q_{11} — от $-0,24 \cdot 10^{-13}$ до $+0,11 \cdot 10^{-13}$ ед. CGS. Величина C убывает от 4,54 при 2300 A до 3,55 брюстера при 6500 A. При этом убывание в области коротких волн происходит значительно более круто, чем в области $\gtrsim$3500 A, так что дисперсия C области коротких волн существенно выше таковой на длинных волнах. В. Анзигитов

60043. **Вязкость канифоли и новолака при 0—160°. Ортман, Иберрейтер** (Die Viskosität von Kolophonium und Novolak von 0—160° C. Orthmann H. J., Ueberreiter K.), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 1. 19—24 (нем.)

Измерена вязкость η канифоли (I) и новолака (II) в интервале 0—160° с целью исследования хода кривой вязкости этих в-в по сравнению с другими в-вами в стекловидном состоянии. В области затвердевания кривые $\lg\eta - 1/T$ имеют точку перегиба, как и у кривой стекловидного селена (Ueberreiter K., Orthmann H. J., Kolloid-Z., 1951, **123**, 84). Выше этой т-ры для **I** $\lg\eta = 0,56/(v_{уд} - 0,900) - 6,00$, для **II** $\lg\eta = 0,37/(V_{уд} - 0,775) - 4,40$, где $V_{уд}$ — уд. объем. Обсужден ход кривой вязкости в связи с представлениями о природе стекловидного состояния. А. Золотаревский

60044. **Скорость диффузии водорода в углеводородах при высоких давлениях. Петер, Вейнерт** (Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in Kohlenwasserstoffen bei hohen Drucken. Peter S., Weinert M.), Z. phys. Chem. (BRD), 1955, **9**, № 1-2, 49—61 (нем.)

Измерялась скорость диффузии водорода в смесях углеводородов (парафинов) со средними мол. в. 250 и 340 при 106° и 200° и давл. 3—1000 *кг/см²*. Применялся метод многих слоев: исследуемая жидкость помещалась в цилиндрич. сосуд, и по окончании опыта в-во разделялось на много слоев, в каждом из которых определялась конц-ия диффундировавшего газа. Изменение коэф. диффузии с давлением не следует обычному потенциальному закону. Падение этих коэф. с давлением, сравнительно быстрое при малых давлениях, становится при более высоких давлениях меньшим: при 106° относительное изменение коэф. диффузии составляет в интервале 10—400 *кг/см²* 47%, а в интервале 400—900 *кг/см²* 14%. Скорость диффузии больше в смесях углеводородов с меньшим мол. весом. В. Урбах

60045. **Подвижности ионов в жидких аргоне и гелии. Вильямс** (Ionic mobilities in argon and helium liquids. Williams R. L.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 2, 134—146 (англ.)

Подвижности ионов и электронов измерены в жидком Ar при 90° K и в жидком He при 4,2—1,4. Поведение электронов в Ar может быть описано в рамках кинетич. теории газов, в отличие от свойств положительных ионов в обеих жидкостях. Вблизи точек кипения обеих жидкостей для ионов соблюдается закон Стокса. Электроны в жидком He обладают весьма малой подвижностью, приблизительно в 4 раза меньше таковой для положительных ионов. Ниже 2,19° подвижности электронов зависят от поля. Автор приходит к выводу, что очень низкие значения подвижностей ионов не дают возможности рассматривать обе жидкости как сильно сжатые газы. В. Анзигитов

60046. Межмолекулярные силы и температурная зависимость диффузии и самодиффузии в инертных газах. Шефер, Шуман (Zwischenmolekulare Kräfte und Temperaturabhängigkeit von Diffusion und Selbstdiffusion in Edelgasen. Schäfer K., Schuhmann K.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 2, 246—252 (нем.)

Измерены коэф. диффузии Ne в Ar (D_1) при 90—473° K и Ar в Kr (D_2) при 200—473° и коэф. самодиффузии Kr (D_3) при 200—473° (использовался изотоп Kr^{85}). Во всех случаях, за исключением системы Ne—Ar при низких т-рах, $\ln D$ линейно зависят от $\ln T$. D_3 хорошо согласуется с вычислениями на основе модели потенциального ящика, если принять $\sigma_1/\sigma_2 = 2$, $\sigma_2 = 6{,}9$ A, $\Theta = 75°$ (σ_1 и σ_2 — радиусы соответственно отталкивающей и притягивающей части потенциала, $k\Theta$ — глубина ящика) (РЖХим, 1956, 6294). При этих константах получается также приблизительно правильное значение второго вириального коэф. Предположение $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, $\Theta_{12} = (\Theta_1 \Theta_2)^{1/2}$ приводит к величинам D_1 и D_2, на 7—11% меньшим измеренных. Величина $D\,p$ не постоянна, а зависит от p; эта зависимость объясняется неидеальностью газов. В. А.

60047. Поглощение ультразвуковых волн в ряде чистых жидкостей в области частот от 100 до 200 *Мгц*. Хизелл, Лам (The absorption of ultrasonic waves in a number of pure liquids over the frequency range 100 to 200 Mc/s. Heasell E. L., Lamb J.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 9, 869—877 (англ.)

Описана аппаратура и приведены результаты измерения поглощения ультразвуковых волн в 94 органич. жидкостях при $\sim 25°$. Измерения произведены импульсным методом для частот 100—200 *Мгц*; точность ± 2%. Величины α/f^2 (α — коэф. поглощения, f — частота) табулированы. В. Урбах

60048. Вспучивание поверхности жидкости под действием ультразвука. Корнфельд М., Триерс В. И., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 12, 2778—2780

Продолжение работы Корнфельда и Молоховой (РЖФиз, 1956, 83666). Из условия равенства давления P звука на поверхности жидкости, поднятой падающим снизу на ее поверхность ультразвуком, поверхностному натяжению с учётом силы тяжести получены ур-ния для высоты подъема $z(x)$, x — радиальная координата. Найдено решение этих ур-ний, из которого высота горба жидкости $z(o) = h = (pr^2/\sigma)\cdot[(1 - \alpha r K_1 \alpha r)/\alpha^2 r^2]$, здесь σ — поверхностное натяжение, r — радиус звукового пучка, $\alpha = (\sigma g/\sigma)^{1/2}$, K_1 — функция Гесселя мнимого аргумента. Измерения на 2,22 *Мгц*, при которых h определялось с помощью микроскопа, показали, что 1) в воде и трансформаторном масле максим. давление P (макс.) $\approx h$(макс.) было примерно одинаковым при одинаковом напряжении на кварце; 2) h пропорционально напряжению на кварце; 3) расчетные значения зависимости $z = z(x)$ хорошо согласуются с эксперим. данными. Это позволяет считать $P = 2E$ (E — плотность энергии звука). Миним. интенсивности в воде, которые могут быть измерены этим методом, $\sim 0{,}001$ *вт/см²*. Л. Зарембо

60049. Исследование поглощения ультразвуковых волн в метилацетате. Бормосов Ю. Н., Уч. зап. Моск. обл. пед. ин-т, 1956, **43**, 243—256

На описанных ранее (РЖХим, 1956, 4282, 9251) установках в интервале от —40 до +40° исследовалось поглощение ультразвука частот 3,52—28,3 *Мгц* в метилацетате. Величины α/ν^2 как функции т-ры для всех частот имеют минимумы, смещающиеся с увеличением ν в сторону больших т-р. Зависимость поглощения от т-ры качественно хорошо согласуется с феноменолог. теорией: при всех т-рах наблюдаются 2 области, в которых α/ν^2 уменьшается при увеличении ν, и промежуточная область, где $\alpha/\nu^2 \approx \mathrm{const}$. Расчет избыточного поглощения на длину волны показал существование двух областей релаксации. Времена релаксации при +20° оценены в $1{,}70\cdot10^{-8}$ и $0{,}76\cdot10^{-8}$ сек.: дисперсия незначительна. Для объемной вязкости вид зависимости от т-ры и частоты аналогичен соответствующим зависимостям α/ν^2. Результаты истолковываются в рамках релаксационной теории (Lamb I., Pinkerton I. M., Pros. Roy. Soc., 1949, **A199**, 114). Д. Малкин

60050. Распределение атомов в твердом и жидком аморфном селене. Рихтер, Херре (Die Atomverteilung in festem amorphem und flüssigem Selen. Richter H., Herre F.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 2, 31 (нем.)

Уточняются на основании результатов последних исследований структурные модели для аморфного Se, предложенные ранее (РЖХим, 1957, 3654). Устанавливается наличие структурных областей трех типов: нормальной гексагон. решетки кристаллич. модификации Se, слоистой структуры, соответствующей этой же решетке, но с увеличенным расстоянием между слоями $\sim 3{,}80$ A, и связанных в слои колец Se_6. Первая из них тем отчетливее выражена, чем выше т-ра подложки. Протяженность каждой из двух (возможно трех) областей в твердой фазе при комнатной т-ре не превышает 10 A. В жидком Se ($t = 270°$ C) характер ближнего порядка (кольца Se_6 и слои Se с расстоянием 3,80 A) остается тем же, но ограничивается несколько меньшими областями (~ 5 A). Кривая радиального распределения для жидкого Se при $t = 420°$ показывает, что при этой т-ре еще сохраняются следы слоистой структуры твердого состояния. Авторы видят в одновременном осуществлении от двух до трех форм упорядоченности в быстро отвердевшем Se объяснение неудач выращивания монокристаллов Se из его расплава. Т. Середа

60051. Показатели преломления и дисперсия стекол на основе серы, селена и теллура. Винтер (Les indices de réfraction et les dispersions des verres à base de sulfures, séléniures et tellurures. Winter Aniuta), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 6, 750—752 (франц.)

Стекло любого состава можно характеризовать точкой на плоскости, построенной в координатах показатель преломления n — коэф. дисперсии ν. Известные до сих пор стекла занимают на этой плоскости области, характеризующиеся небольшими n и сравнительно невысокими ν. Открытые за последнее время стекла на основе S и Se обладают очень высокими n и малыми ν. Стекла на основе Te обладают еще большими n (напр., для $PbTe_2$ $n = 5{,}3$), но ν для них не измерена. Таким образом, сложные стекла на основе S, Se и Te в плоскости (n, ν) будут занимать области, распространяющиеся в сторону больших n. В. Колесова

См. также: Термодинамика 60063. Межмол. взаимодействие 59956, 59957, 60751. Строение и физ. характеристики 59958, 59961, 60064, 60065, 60069, 60729, 60734, 60735—60737, 60748, 61201, 61237, 61238, 61240.

ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

60052. Относительная тормозная способность жидкой воды для α-частиц. Мак-Иналли (The differential stopping power of liquid water for α-particles.

M c I n a l l y M.), Proc. Roy. Soc., **1956**, **A237**, № 1208, 28—38 (англ.)

Описан точный метод определения относительной тормозной способности воды для α-частиц 4—6 *Мэв* (см. РЖФиз, 1957, 11257). Б. Рыбаков

60053. Радиоактивные изотопы редких земель, образуемые в реакции глубокого отщепления. Г о р о д и н с к и й Г. М., М у р и н А. Н., П о к р о в с к и й В. Н., П р е о б р а ж е н с к и й Б. К., Т и т о в Н. Е., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 3, 405—406

Исследованы изотопы редких земель, выделенные (РЖХим, 1957, 30215) из Ta, облученного протонами с E 680 *Мэв*. Обнаружены Ce^{134} и Ce^{139}; в γ-спектре Nd^{140} найдены линии (*Мэв*) 0,5, 0,26 — 0,32 (слабые), 0,19, 0,11 (слабая) и 0,51 (линия рекомбинации β^+); Eu^{145} γ-линии 0,630, 0,660, 0,730 и 0,890, 0,30—0,45 (слабые); Eu^{147} 0,080 (слабая), 0,124 и 0,200; Gd^{147} ($T_{1/2}$ 1,5 дня) E_γ 0,232, 0,373 и 0,385; $Gd^{145\,(?)}$ ($T_{1/2}$ 70 дней) E_γ 0,115 (слабая), 0,638 и 0,750; Gd^{149} E_γ 1,154, 0,292, 0,350 и 0,505; $Tb^{151,\,154\,(?)}$ ($T_{1/2}$ 20 час.) E_γ 0,345 и 0,465; $Tb^{153,\,156\,(?)}$ ($T_{1/2}$ 4,5 дня); Dy^{157} ($T_{1/2}$ 8 час.) E_γ 0,233 и 0,325; Ho^{160} E_γ 0,29 и 0,51; Yb^{166} ($T_{1/2}$ 60 час.) E_γ 0,112 и 0,140; Yb^{169} ($T_{1/2}$ 31 день) подтверждено наличие γ-линии 0,260; Tu^{166} E_γ 0,080, 0,180, 0,690, 0,780; $Lu^{169\,(?)}$ ($T_{1/2}$ 2 дня); Lu ($T_{1/2}$ 7—8 дней); Lu ($T_{1/2} \sim$ 35 дней); $Lu^{174\,(?)}$ (долгоживущий) E_γ 0,265. В. Левин

60054. Поиски Sr ($T_{1/2}$ 6—10 дней) → Y ($T_{1/2} > 100$ дней среди продуктов деления урана. Х е р м а н, Ш т р а с м а н (Suche nach 6—10 d Sr → > 100 d Y in der Uranspaltung. H e r r m a n n G ü n t e r, S t r a s s m a n n F r i t z), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 2, 146—151 (нем.)

Исследована возможность образования при делении U цепочки Sr ($T_{1/2}$ 6—10 дней) → Y ($T_{1/2} > 100$ дней). На основании теоретич. расчетов граничных энергий β-частиц и $T_{1/2}$ изотопов Sr и Y сделан вывод о малой вероятности образования искомых изотопов Sr и Y при делении. Из облученного медленными нейтронами уранилнитрата удалены U (экстракцией эфиром) и Ba (осаждением в виде хромата), а затем выделен Sr осаждением дымящей HNO_3. После очистки от Y и La осаждением $Fe(OH)_3$ и от других металлов осаждением сульфидов, повторно осажден $SrCO_3$ в присутствии Cs и Rb. Затем следовала очистка от Ba осаждением $BaCl_2$. Для каждого измерения активности препарат очищали от Y осаждением $Fe(OH)_3$, и осаждали Sr в виде $SrCO_3$. В начальной части кривой распада, соответствующей Sr^{89}, обнаружено отклонение от экспоненциальности. При исследовании Y-фракции не найдено активности с $T_{1/2} > 65$ час. Сделан вывод об отсутствии в продуктах деления U искомой цепочки с выходом $> 0{,}02\%$. В. Левин

60055. О некоторых изотопах стронция и иттрия, образующихся при делении урана. Г е р м а н, Ш т р а с м а н (Über einige Strontium- und Yttriumisotope bei der Uranspaltung. H e r r m a n n G ü n t e r, S t r a s s m a n n F r i t z), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 11, 946—954 (нем.)

В продуктах деления U медленными нейтронами не обнаружено цепочки Sr ($T_{1/2}$ 6—10 дн.) → Y ($T_{1/2}$: 160 дн.); возможный выход последней $< 3 \cdot 10^{-5}\%$. Подтверждено, что γ-излучение в Y-фракции с E_γ 1,2 *Мэв* относится к Y^{91}. При распаде Sr^{89} наблюдается γ-излучение с E 0,95 *Мэв*, принадлежащее 13 сек. Y^{89m}, образующемуся в $\sim 0{,}01\%$ распадов Sr^{89}. Y^{89m} был химически отделен от Sr (осаждением $Fe(OH)_3$) и идентифицирован по E_γ и $T_{1/2}$. Для Sr^{92} найден $T_{1/2} = 2{,}6 \pm 0{,}04$ часа, $E_\beta = 0{,}55 \pm 0{,}05$ *Мэв* (β_1; 90%), $E_\beta = 1{,}5 \pm 0{,}1$ *Мэв* (β_2; 10%) и $E_\gamma \approx 1{,}5$ *Мэв*. Авторы полагают, что распад β_1 сопровождается γ-излучением с $E_\gamma = 1{,}38$ *Мэв*, а распад β_2 γ-излучением с $E_\gamma = 0{,}44$ *Мэв*, что соответствует энергии распада $\sim 1{,}9$ *Мэв*. Определены относительные выходы при делении U для Sr^{89}, Sr^{90} и Sr^{91} и (по отношению к выходу Sr^{90} — 5,77%) абс. выхода для Sr^{89} $4{,}50 \pm 0{,}16\%$ и Sr^{91} $5{,}2 \pm 0{,}4\%$. $T_{1/2}$ Y^{90}, Y^{91}, Sr^{85} и Sr^{87m} равны соответственно $64{,}8 \pm 0{,}2$ часа, $58{,}3 \pm 0{,}8$ дня, $65{,}0 \pm 0{,}7$ дня и $2{,}9 \pm 0{,}08$ часа. В. Левин

60056. Радиохимическое измерение скорости естественного деления урана и естественного содержания короткоживущих изотопов йода. К у р о д а, Э д у а р д с, А с и д з а в а (Radiochemical measurements of the natural fission rate of uranium and the natural occurrence of the short-lived iodine isotopes. K u r o d a P. K., E d w a r d s R. R., A s h i z a w a F. T.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 603 (англ.)

Измерялся $T_{1/2}$ спонтанного деления U^{238}. 1020 *г* U (из Бельгийского Конго) в виде нитрата растворили в 19 *л* воды, к р-ру добавили 230 *мл* конц. H_2SO_4 + 100 *г* $NaNO_2$. J экстрагировали CCl_4 в присутствии носителя (100 *мг* J_2 в CH_3OH); экстракт промыли водой и обработали 100 *мл* 2%-ного р-ра Na_2SO_3. Перешедший в водн. фазу J вновь экстрагировали CCl_4 (после корректировки р-ра) и после очистки повторным осаждением $Fe(OH)_3$ осадили в виде AgJ, которое высушили и использовали для измерения активности. $T_{1/2}$ спонтанного деления U^{238} определяли по ф-ле J/U (*кюри*/*кюри*) $= T_{1/2\,2} / T_{1/2\,f}\, y$, где $T_{1/2\,2}$ — $T_{1/2}$ α-распада, $T_{1/2\,f}$ — $T_{1/2}$ спонтанного деления U, y — выход изотопов J при спонтанном делении. При $y = 3{,}0 \pm 0{,}3\%$ для J^{131}, J^{133} и J^{135} $T_{1/2}$ спонтанного деления $= (1{,}03 \pm 0{,}10) \cdot 10^{16}$ лет, что близко к результатам, полученным ранее. Исходя из $\tau_{1/2} = (8{,}04 \pm 0{,}3) \cdot 10^{15}$ лет, рассчитаны выходы J^{131}, J^{133} и J^{135} при спонтанном делении. В. Любимов

60057. Изотопный эффект при прохождении тока через расплавленный металлический литий. Л у н д е н, Л о д д и н г, Ф и ш е р (Der Isotopieeffekt bei Stromdurchgang in geschmolzenen Lithiummetall. L u n d e n A., L o d d i n g A., F i s c h e r W.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 3, 268—269 (нем.)

В продолжение работ (РЖХим, 1956, 57455, 74316) исследовалось разделение Li^6 и Li^7 в расплавленном металлич. Li. Стальной капилляр заполняли Li и при $300 \pm 10°$, в течение 159 час. пропускали постоянный ток (средн. плотность тока 7450 *асм*$^{-2}$), при этом через Li проходило $78 \pm 2\%$ тока. По охлаждении капилляр разрезали на 5 проб, Li растворяли в воде, обрабатывали HNO_3 и удаляли следы Fe аммиаком, затем $LiNO_3$ переводили в LiF и подвергали изотопному анализу радиометрич. методом (РЖХим, 1956, 28420). Достигнут коэф. разделения $1{,}27 \pm 0{,}03$: массовый эффект $\mu = (3{,}4 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-5}$. В. Любимов

60058. Определение и использование P^{33}, присутствующего в выдержанном радиофосфоре. М а й р (Determinazione e utilizzazione del fosforo 33, presente nell radiofosforo invecchiato. M a y r G.), Tumori, 1956, **42**, № 3, 411—418 (итал.; рез. англ.)

Для определения в выдержанном радиофосфоре P^{33} (образовавшегося из изотопа S^{33} при нейтронном облучении серы в процессе производства радиофосфора) предложен метод счета следов окончаний пробега β-частиц в ядерных фотопластинках. Установлено, что P^{32} и P^{33} одинаково радиографически активны. Уменьшение эффективности β-лучей P^{33} за счет самопоглощения компенсируется их повышенной ионизирующей способностью. Б. Каплан

60059. Оценка возраста по радиоуглероду, полученная с помощью улучшенной сцинтилляционной методики. Прингл, Терчинец, Фант, Данилюк (Radiocarbon age estimates obtained by an improved liquid scintillation technique. Pringle R. W., Turchinetz W., Funt B. L., Danyluk S. S.), Science, 1957, **125**, № 3237, 69—70 (англ.)

Предложена улучшенная методика приготовления образцов для определения возраста по активности C^{14} с применением жидких сцинтилляторов. По ранее описанному методу (РЖФиз, 1956, 25117) получали CH_3OH (I), содержащий C^{14} из исследуемого образца; к I добавляли измельченный B_2O_3 и кипятили 2—3 часа, затем отгоняли азеотропную смесь I + $B(OCH_3)_3$ (II); I и II разделяли встряхиванием с безводн. LiCl и перегонкой верхнего слоя, содержавшего II; операцию повторяли до получения чистого II (т. кип. 67,5—68,5°, выход 71%). Активность II определяли ранее описанным способом (РЖХим, 1956, 3358).

В. Любимов

60060. Химические соединения, образующиеся при нейтронном облучении треххлористого фосфора. Конн, Хейн (Chemical species produced by neutron irradiation of phosphorus trichloride. Conn P. K., Hein R. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 60—63 (англ.)

Жидкие и газообразные образцы PCl_3 (I) облучались нейтронами при 30—140° (от 19,2 часа до 3 недель). Продукты р-ции разделяли разгонкой в присутствии носителей. Во всех изученных случаях ~ 88% образовавшегося P^{32} было обнаружено в виде I, остальной P^{32} был выделен с $PSCl_3$ (II), $POCl_3$ и с высококипящими продуктами. 30—40% S^{35} было получено в виде II. Нейтронное облучение не вызывало заметного разложения I. Большой процент «удерживания» активности в виде I может быть связан с большой реакционной способностью I и с действием радиации на первичные продукты р-ции.

Б. Каплан

60061. Изотопы при исследовании почвы и удобрений. Талибуден (Isotopes in soil and fertilizer research. Talibudeen O.), Research, 1956, **9**, № 11, 426—435 (англ.)

Описано применение изотопных методов при физ. и хим. исследованиях почвы. Рассмотрены методы изотопного анализа и приготовления меченых соединений.

В. Левин

60062 К. Основы исследований методом радиоизотопов. Кемпбелл, О'Коннор. Перев. с англ. (Podstawy radioizotopowych metod badawczych. Campbell Ian, O'Connor Denis. Tłum. z ang. Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 720 s., il., 79.50 zł.) (польск.)

См. также: Радиоактивн. св-ва 59888, 59890. Введение в молекулу 60434, 60659, 60707. Изотопные эффекты 59931, 59933, 59935, 59945, 59948, 60146. Изотопный обмен 60126, 60127, 60161. Измерение активности 60897, 60914, 60985, 60986. Применения в исслед. кинетики и механизма р-ций, строения хим. соед. 60113, 60115, 60183, 60186, 60455, 60458, 60726, 60776—60778; в физ. процессах 60009, 60046; в биохимии: C^{14} 19848Бх, 19866Бх, 19873Бх, 19880Бх, 19927Бх, 19974Бх, 19978Бх, 19980Бх, 19993—19995Бх, 20001Бх, 20003Бх, 20076Бх, 20149Бх, 20155Бх, 20163Бх, 20166Бх, 20191Бх, 20261Бх, 20272Бх, 20277Бх, 20281Бх, 20286Бх, 20337Бх, 20362Бх, 20376Бх, 20384Бх, 20411Бх, 20412Бх, 20418Бх, 20420Бх, 20424Бх, 20425Бх, 20743Бх; Na^{24} 20487Бх; P^{32} 19818Бх, 20235Бх, 20242Бх, 20289Бх, 20315Бх, 20316Бх, 20321Бх, 20401Бх, 20469Бх, 20618Бх, 20655Бх; S^{35} 19662Бх, 20243Бх, 20255Бх, 20260Бх, 20292Бх, 20319Бх, 20332Бх, 20399Бх, 20719Бх, 20720Бх; Ca^{45} 20407Бх; K^{42} 20340Бх, Fe^{59} 20356Бх, 20386Бх, 20423Бх, 20450Бх, 20597Бх, Co^{60} 19845Бх, 20084Бх, 20426Бх; Zn^{65} 20333Бх; Se^{75} 19678Бх; J^{131} 19888Бх, 19899Бх, 19903Бх, 20117Бх, 20301Бх, 20327Бх, 20330Бх, 20346Бх, 20472Бх, 20475Бх, 20479Бх, 20552Бх, 20601Бх, 20607Бх, 20611Бх, 20699Бх, 20750Бх, 20780Бх, 20806Бх; общие вопросы 19643Бх, 19732Бх, 19973Бх, 20016Бх, 20200Бх, 20221Бх, 20238Бх, 20290Бх, 20298Бх, 20305Бх, 20361Бх, 20397Бх, 20454—20456Бх, 20471Бх; в пром-сти 61090, 61223, 61535; в аналитич. химии 60793, 60794, 60825, 60826, 60853, 60876; в геохимии 60352, 60361, 60362, 60406, 60407, 60424. Защита от излучений 62768.

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

60063. Анизотропия атомных колебаний в цепях политетрафторэтилена и квантовая теория теплоемкости. Тарасов В. В., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 157—159

Результаты измерений теплоемкости политетрафторэтилена подтверждают выводы разработанной автором теории теплоемкости цепных и слоистых структур о том, что атомы при достаточно низких т-рах (до $^1/_7\,\theta$) колеблются лишь перпендикулярно к цепям, но не вдоль цепей.

А. Лихтер

60064. Влияние поперечных связей на нулевую энергию и низкотемпературную теплоемкость высокополимеров. Тарасов В. В., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 160—164

Выведена ф-ла для теплоемкости цепного полимера с поперечными связями, в которую входят две характеристич. т-ры θ_1 и θ_3. Чем больше поперечных связей, тем отношение θ_3/θ_1 ближе к единице и тем ниже расположена кривая теплоемкости. Измерив теплоемкость полимера до и после воздействия агента, вызывающего возрастание числа поперечных связей, можно по площади, заключенной между обеими кривыми, найти возрастание нулевой энергии высокомолекулярной сетки в результате примененного воздействия.

А. Лихтер

60065. Теория теплоемкости жидкого водорода. Мисра (Theory of specific heat of liquid hydrogen. Misra S. C.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 12, 626—627 (англ.)

Исходя из предположения о возможности вычисления теплоемкости жидкости по ур-нию $C_v \propto C_{кол} + C_{пост}$, где $C_{кол} = 3R - C_v$ и $C_{пост} = {}^3/_2\, R\{1 - [\exp[-\lambda(T - T_{пл})](1 - T\lambda)\}$ (λ — эмпирич. постоянная) и найдя по опытным данным (Eucken, Z. Elektrochem., 1936, 42, 547) значения $\theta_m = 24°$ K и $\lambda = 0{,}04$, автор вычислил теплоемкость H_2 (жидк.) в интервале 15,33 — 20,0° K. Для интервала 21,09—23,13° K значения θ_m принимались равными 21° K (при 21,09° K наблюдается скачок теплоемкости). Указано, что для D_2 (жидк.) наилучшее совпадение с опытом дают значения $\theta_m = 54°$ K и $\lambda = 0{,}02918$.

М. Карапетьянц

60066. Энтропия кристаллического нафталина. Крукшанк (The entropy of crystalline naphthalene. Cruickshank D. W. J.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 12, 1010—1011 (англ.)

На основе результатов работы автора (см. следующий реф.) вычислены значения энтропии нафталина в интервале 15—298° K. Вычисленные значения энтропии находятся в хорошем согласии с экспериментальными (Southard J. C., Brickwedde F. G., J.

Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 4378); обсуждаются источники небольших расхождений. В. Урбах

60067. **Изменение амплитуд колебаний с температурой в некоторых молекулярных кристаллах.** Крукшанк (The variation of vibration amplitudes with temperature in some molecular crystals. Cruickshank D. W. J.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 12, 1005—1009 (англ.)

Теория Дебая — Уолера, описывающая температурную зависимость амплитуды колебаний атома в моноатомной куб. решетке, развита для случая мол. кристаллов. В частности, рассматривается орторомбич. или более низкой симметрии решетка с двумя молекулами в единичной ячейке. При достаточно высоких т-рах приближенно $\overline{(\varphi^2)}_I = kT/4\pi^2 I\nu^2$, где $\overline{(\varphi^2)}$ — средний квадрат амплитуды крутильных колебаний с частотой ν вокруг оси, для которой момент инерции равен I. Из рентгенографич. данных и спектров комб. расс. для бензола, нафталина и антрацена вычислены характеристич. частоты колебаний; эти значения использованы для расчета температурной зависимости средних квадратов амплитуд (даны графики). Указывается, что анализ данных, относящихся к т-рам ниже $\sim 25°$ K, мало дает для изучения плотности электронов в исследованных молекулах. В. Урбах

60068. **Эффект Джоуля — Томсона и его измерение.** Кёппе (Der Joule-Thomson-Effekt und seine Messung. Koeppe W.), Exptl. Techn. Phys., 1956, 4, № 6, 278—285 (нем.)

Обзор, посвященный природе и термодинамике эффекта Джоуля — Томсона и изотермич. дроссель-эффекта, их измерению и конструкциям дроссель-вентилей. Библ. 32 назв., включающая 38 работ. М. Карапетьянц

60069. **Изотермический дроссель-эффект и уравнение состояния газов с неполярными молекулами.** Каганер М. Г., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 12, 2691—2704

Значения изотермич. дроссель-эффекта δ при $P \to 0$ вычислены на основании ур-ний состояния Ван-дер-Ваальса, Бертело, Дитеричи, Битти — Бриджмена и Вукаловича — Новикова. Мотивирована возможность использования значений $\delta_{P\to 0}$ как критерия точности ур-ний состояния. По эксперим. данным 11 неполярных газов (в том числе смесей $O_2 + N_2$) построен график, отвечающий по ур-нию $B/v_k = 0{,}555 - (1{,}408/\tau) - (0{,}307/\tau^2)$ (1), где B — 2-й вириальный коэф., v_k — крит. объем ($см^3/моль$) и τ — приведенная т-ра. Отмечается термодинамич. подобие N_2, O_2 и их смесей. Ур-ние $\delta_{P\to 0}°/v_k = (2{,}816/\tau) - 0{,}555 + (1{,}228/\tau^3)$, вытекающее из (1), приводит к несколько преуменьшенным результатам по сравнению с опытными данными для 5 газов. На основании эксперим. данных для N_2, Ar, CH_4 и воздуха построены графики $\delta/v_k - \pi$ (приведенное давление) и $\delta/v_k - \rho$ (приведенная плотность), на которых нанесены приведенные изотермы τ от 1,0 до 2,5; среднее отклонение $\leqslant 5\%$. Обсуждена возможная причина расхождения при низких т-рах между опытом и результатами расчета значений δ по межмол. силам взаимодействия. Предложены 2 ур-ния состояния, одно из которых представляет ур-ние Дитеричи с измененными значениями констант. Каждое из ур-ний с 2 константами дает неточность, не превышающую погрешности вычисления по ур-нию Битти — Бриджмена. М. Карапетьянц

60070. **Новые применения низких температур.** Джонс (New applications of low temperatures. Jones G. O.), Sci. Progr., 1956, 44, № 176, 593—603 (англ.)

Популярная статья.

60071. **Температурная зависимость теплот образования в гомологических рядах углеводородов.** Карапетьянц М. Х., Химия и технол. топлива, 1956, № 9, 22—34

Для 14 гомологич. рядов методом сравнительного расчета температурной зависимости тепловых эффектов вычислены теплоты образования ΔH_T^0 углеводородов. Среднее расхождение между вычисленными и рекомендованными в литературе значениями ΔH_T для 43 углеводородов в интервале 400—1000° K оказалось равным 0,2 *ккал/моль*. В интервале 298—1000° K найдены приближенные значения ΔH_T^0 для 20 углеводородов, для которых данные в литературе отсутствуют. Б. Энглин

60072. **Значение изосбестических точек для спектрофотометрического исследования химических реакций, протекающих во времени, и химических равновесий.** Шлеффер, Клинг (Bedeutung isosbestischer Punkte für die spektrophotometrische Untersuchung chemischer Zeitreaktionen und Gleichgewichte. Schläfer H. L., Kling O.), Angew. Chem., 1956, 68, № 21, 667—670 (нем.; рез. англ., франц.)

В предположении подчинения поглощения света закону Ламберта — Бэра, применимости классич. закона действия масс и равенства общего поглощения света сумме поглощения для отдельных компонентов р-ции выводятся условия появления изосбестич. точек для случаев р-ций, зависящих от времени, и для равновесий. В качестве примеров рассмотрены р-ция $[CrEn_3]^{3+} + 2H_2O \to$ *цис*-$[CrEn_2(H_2O)_2]^{3+}$ + En (En — этилендиамин) и зависимости поглощения света индикаторами от pH. Выявление изосбестич. точек позволяет выяснить процессы, происходящие при хим. р-циях. Б. Анваер

60073. **Термодинамические свойства системы метан — окись углерода при 90,67° K.** Мато, Стейвли, Янг, Парсонидж (Thermodynamic properties of the system methane + carbon monoxide at 90.67° K. Mathot V., Staveley L. A. K., Young J. A., Parsonage N. G.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 11, 1488—1500 (англ.)

Описана аппаратура для измерения свойств смесей конденсированных газов. При 90,67° K для системы CH_4—CO найдены: общее давление пара жидких смесей различного состава, их плотность, точки росы и второй вириальный коэф. CO. Полученные результаты, свидетельствующие об увеличении свободной энергии и уменьшении объема при растворении, находятся в согласии с теорией р-ров, разработанной Пригожиным и соавторами. М. Карапетьянц

60074. **Калориметрия реакций. Гидрогенизация органических фторидов и хлоридов.** Лачер, Кьянпур, Оттинг, Парк (Reaction calorimetry. The hydrogenation of organic fluorides and chlorides. Lacher J. R., Kianpour A., Oetting F., Park J. D.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 11, 1500—1508 (англ.)

Описана конструкция изотермич. калориметра для непосредственного измерения теплоты парофазной р-ции. Методика проверена путем определения теплот образования HBr и HJ из элементов. Гидрируются более трудно: 1) низшие члены гомологич. ряда по сравнению с высшими, 2) фториды по сравнению с хлоридами, 3) *н*-соединения по сравнению к изосоединениям, 4) двойная связь по сравнению с замещением Cl в непредельных соединениях. Теплота гидрогенизации $-\Delta H$ *кал/моль*, экспериментально определена (с помощью Pd-катализатора на асбесте) для следующих р-ций: $CH_3Cl + H_2 \to CH_4 + HCl$ при 248° 19665; $C_2H_5Cl + H_2 \to C_2H_6 + HCl$ при 248° 17160; $CH_2 = CHCl + 2H_2 \to C_2H_6 + HCl$ при 248° 52610; $CH_3CH_2CH_2F + H_2 \to C_3H_8 + HF$ при 248°

22885; $CH_3CHFCH_3 + H_2 \rightarrow C_3H_8 + HF$ при 248° 21106; $CF_2 = CCl_2 + 3H_2 \rightarrow CF_2HCH_3 + 2HCl$ при 128° 83327; $CF_2 = CFCl + 2H_2 \rightarrow CF_2HCFH_2 + HCl$ при 128° 64915; $CF_2 = CHCl + 2H_2 \rightarrow CF_2HCH_3 + HCl$ 61768. Вычислены теплоты $-\Delta H$ при 25°. Полученные результаты сравниваются с литературными. О. Крылов

60075. Предельная теплота растворения плутония в некоторых редкоземельных металлах. Мак-Кензи, Дженкинсон, Денован (The limiting heat of solution of plutonium in some rare earth metals. McKenzie D. E., Jenkinson W. M., Denovan A. S.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 9, 1176—1181 (англ.)

В интервале от 1160 до 1350° изучено распределение Pu между U (облученным нейтронами) и La, Ce, Nd и смесью из 50—55% Ce, 20—25% La, 15—20% Nd, 5—7% Pr и 2—5% других редкоземельных металлов. Фазы после достижения равновесия разделялись механически, распределение Pu между U и La, Ce, Nd и смесью определялось α-излучением Pu. Вычислены предельные парц. мольные теплоты смешения (Q), равные при 1250° для Pu в La —2,9; в Ce —1,1; в Nd —0,0; в смеси —1,1 ± 0,4 *ккал*. Р-р малых конц-ий U при 1540—1770° почти идеальный; в предположении идеальности и при 1250° теплота разбавления Pu в U принята равной 0 и приравнена теплоте растворения Pu в La, Ce, Nd и в смеси. Температурная зависимость коэф. распределения Pu : $\lg K = -a - (b/T)$ для La a 0,0302, b 629; Ce a 0,105, b 243; Nd a 0,315, b — 5,3; смеси a 0,190, b 232. Исследовано распределение Ce между U и смесью. Растворимость Ce в U при 1150° равна 1,2% и значительно выше при более высоких т-рах. Приведены некоторые данные по распределению Ce между U и редкоземельными металлами. Отмечен параллелизм в поведении Nd (среди лантанидов) и U (среди актинидов); при этом и U, и Nd имеют нулевую теплоту растворения в Pu. Ю. Л.

60076. Теплоты реакции пиридина и нитробензола с трифторидом, трихлоридом и трибромидом бора. Относительные акцепторные свойства галогенидов бора. Браун, Холмс (The heats of reaction of pyridine and nitrobenzene with boron trifluoride, trichloride and tribromide, the relative acceptor properties of the boron halides. Brown Herbert C., Holmes Robert R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2173—2176 (англ.)

Получены и исследованы мол. соединения (1 : 1) нитробензола (**I**) и пиридина (**II**) с BF_3 (**III**), BCl_3 (**IV**) и BBr_3 (**V**). Найдены при 25° теплоты р-ций **III**, **IV** и **V** с **I** и **II** (*ккал/моль*): **III** (газ) + **I** (жидк.) = **I** : **III** (р-р) — 9,24 ± 0,12; **III** (жидк.) + **I** (жидк.) = **I** : **III** (р-р) — 6,7 ± 0,5; **IV** (жидк.) + **I** (жидк.) = **I** : **IV** (р-р) —8,7 ± 0,2; **V** (жидк.) + **I** (жидк.) = **I** : **V** (р-р) — 12,5 ± 0,2; **III** (р-р) + **II** (р-р) = **II** : **III** (р-р) —25,0 ± 1,0; **IV** (р-р) + **II** (р-р) = **II** : **IV** (р-р)—30,8 ± ± 0,2; **V** (р-р) + **II** (р-р) = **II** : **V** (р-р) — 32,0 ± 0,2; **III** (жидк.) + **II** (р-р) = **II** : **III** (р-р) — 31,7 ± 1,5; **IV** (жидк.) + **II** (р-р) = **II** : **IV** (р-р) —39,5 ± 0,4; **V** (жидк.) + **II** (р-р) = **II** : **V** (р-р) —44,5 ± 0,4. Из полученных результатов установлено возрастание акцепторных свойств в ряду $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$. М. Карапетьянц

60077. Равновесия реакций водорода и окиси углерода с растворенным в жидком железе кислородом; равновесие реакции восстановления закиси железа водородом и растворимость кислорода в жидком железе. Гоксен (Equilibria in reactions of hydrogen, and carbon monoxide with dissolved oxygen in liquid iron; equilibrium in reduction of ferrous oxide with hydrogen, and solubility of oxygen in liquid iron. Gokcen Nev A.), J. Metals, 1956, 8, № 11, 1558—1567 (англ.)

При т-рах 1550—1700° определены константы равновесия (K) р-ций: $H_2 + O$ (в жидком Fe) = H_2O ($\lg K_1 = 6670/T - 3{,}05$); CO + O (в жидком Fe) = CO_2 ($\lg K_2 = 8088/T - 4{,}438$); $H_2 + Fe_yO$ (жидк. вюстит) = $= H_2O + x$Fe (жидк.) ($\lg K_3 = 908/T - 0{,}615$). По K_1 и K_3 вычислена максим. растворимость O_2 (R) в жидком железе: $\lg R = -5762/T + 2{,}439$ (1). Непосредственно измеренные величины R хорошо согласуются с R, получающимися из ур-ния (1). Из полученных значений K_1, K_2 и K_3 рассчитаны соответствующие величины свободных энергий (ΔF), согласующиеся с ΔF, полученными экстраполяцией табличных величин ΔF в область т-р 1550—1700°. Г. Королев

60078. Система олово + кислород. Платтё, Мейер (The sistem tin + oxygen. Platteeuw J. C., Meyer G.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 8, 1066—1073 (англ.)

Изучена стабильность окислов олова при повышенных т-рах. Установлено, что твердая окись олова (SnO) неустойчива и распадается на олово и двуокись олова при т-ре 300° и выше. Вероятно, что малая стабильность SnO (тв.) имеет место и при более низких т-рах. Однако в газообразном состоянии SnO устойчива; давление ее паров, определенное экспериментально в интервале т-ры 1280—1400° K (в присутствии Sn (жидк.) и Sn (тв.)), может быть выражено ур-нием $\lg P$ (*мм*) = $-13\,160/T + 10{,}775$. На основании изучения равновесия системы SnO_2—Sn—Co—Co_2 установлены значения теплоты образования SnO_2 (тв.) $\Delta H_{298} = -138{,}7 \pm 0{,}2$ *ккал/моль* и свободной энергии $\Delta G_{298} = -123{,}9 \pm 0{,}1$ *ккал/моль*. Вычислено новое значение теплоты диссоциации SnO (газ) при 0° K 134 ± ± 2 *ккал/моль*. Дана качеств. сравнительная оценка скоростей р-ций, ведущих к образованию газообразной SnO: $^1/_2SnO_2$ (тв.) + $^1/_2$Sn (жидк.) → SnO (газ) (быстро), SnO_2 (тв.) + CO → SnO (газ) + CO_2 (медленно), Sn (жидк.) + CO_2 → SnO (газ) + CO (очень медленно). А. Плетюшкин

60079. Диаграмма состояния метана в координатах энтальпия — давление. Петрушенко А. А., Тр. Ин-та использования газа в комунн. х-во и пром-сти АН УССР, 1956, кн. 4, 3—5

Построена расширенная диаграмма i—$\lg P$ (i — энтальпия, P — давление) до 700° и 1000 *ат*. Перестроена область насыщ. паров по сравнению с диаграммой, построенной ранее (Елухин Н. К., Термодинамические свойства метана, этилена и этана, МИХМ, 1948). Диаграмма построена с крит. учетом литературных данных и расчетов. А. Золотаревский

60080. Критические свойства и давление паров некоторых кетонов. Коб, Крофорд, Стивенсон (Critical properties and vapor pressures of some ketones. Kobe Kenneth A., Crawford Horace R., Stephenson Robert W.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 9, Part 1, 1767—1772 (англ.)

Определены давления паров и крит. значения т-ры, давления, объема и плотности ацетона, метилэтилкетона, метилизопропилкетона, метил-*н*-пропилкетона, метилизобутилкетона, диэтилкетона и *н*-гептана. Приведена схема установки и подробно излагается методика эксперимента. С. Бык

60081. Изучение равновесия жидкость — пар бинарных систем ацетон — толуол, хлороформ — толуол. Раджа-Рао, Ситапатхи, Анджанеюлу, Раджу, Венката-Рао (Studies in vapour-liquid equilibria — binary systems: acetone-toluene and chloroform-toluene. Raja Rao M., Sitapathy R., Anjaneyulu N. S. R., Raju G. J. V. J., Venkata Rao C.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 10, B556—B560 (англ.)

Система ацетон — толуол показывает положительное отклонение от закона Рауля, а система хлороформ —

толуол — н... льшое отрицательное отклонение и приближается идеальной. Резюме авторов

60082. **Изучение превращения разупорядочения в сплавах Fe—Si. Глейзер, Иваник** (Study of the Fe—Si order-disorder transformation. Glaser Frank W., Ivanick W.), J. Metals, 1956, 8, № 10, Sec. 2, 1290—1295 (англ.)

Несмотря на близость крит. т-ры разупорядочения α-сплавов Fe—Si к их точке плавления удалось наблюдать процессы разупорядочения в образцах Fe—Si (от 8 до 28 ат. % Si); для качеств. суждения об упорядоченности сплава применялся рентгеноструктурный анализ. Наивысшей крит. т-рой разупорядочения обладает сплав состава Fe_3Si ($T_c = 1120°$). Определены некоторые физ. свойства упорядоченных и разупорядоченных сплавов Fe—Si и приведены кривые зависимости уд. сопротивления ρ, магнитного насыщения, т-ры магнитного превращения и теплопроводности сплавов от содержания Si, температурной зависимости ρ. В области от ~ 20 до ~ 30 ат. % Si ρ упорядоченного сплава имеет аномально низкие значения, а температурный коэф. ρ имеет максим. значение, Коэф. теплопроводности ведет себя аналогичным образом. По сравнению с упорядоченным Fe_3Al, сверхструктура Fe_3Si имеет заметно большую термич. устойчивость. Однако данные о ρ указывают, что, хотя сплавы Fe—Al и Fe—Si отличаются по относительной термич. устойчивости их сверхрешеток, механизм упорядочения этих сплавов имеет общие черты. В. Урбах

60083. **Исправление к статье: Мельников Н. П., Цирлин Ю. А. «Равновесие пар — жидкость при повышенном давлении для системы фурфурол — вода».** Указатель к ж. прикл. химии, 1956, 29

К РЖХим, 1957, 29902.

60084. **Последовательные ориентационные превращения по прерывной модели. Хосоя** (Successive orientational transitions with the discontinuous model. Hosoya Sukeaki), Scient. Papers coll. Gen. Educ. Univ., Tokyo, 1954, 4, № 2, 92—101 (англ.)

Показано, что модель, в которой пренебрегается непрерывностью поворотов каждой молекулы вокруг ее осей, может описать последовательные ориентационные превращения (напр., от неупорядоченного р-ра к нечетному р-ру и затем от нечетного р-ра к четному). Для простоты использовано приближение Брегга — Вильямса и предположено, что каждая молекула может иметь 4 ориентации в каждой точке кристаллич. решетки. В частности, рассмотрена плоская квадратная решетка. Удается провести некоторые простые расчеты для решетки, состоящей из двух эквивалентных подрешеток, молекулы одной из которых имеют ближайшими соседями молекулы из другой подрешетки. Рассчитаны кривые зависимости внутренней энергии от т-ры и зависимости т-ры превращения от межмолекулярных энергий. Данная модель может быть применена к описанию ферромагнитных, антиферромагнитных и антисегнетоэлектрич. превращений. В. Урбах

60085. **Превращение белого олова в серое. Роджерс, Файделл** (The transformation of white to grey tin. Rogers R. R., Fudell J. F.), Chem. in Canada, 1956, 8, № 8, 29—34 (англ.)

Обзор.

60086. **О квазиравновесных внешних формах кристаллов. Палатник Л. С., Скляр М. Г., Вайнштейн И. А.,** Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, 71, 59—64

Проведено микроскопич. исследование промежуточных («квазиравновесных») стадий изменения внешней геометрич. формы кристаллов, возникающих после кристаллизации бромистого и йодистого калия из водн. и спирт. р-ра на кристаллич. (мусковите) и аморфной (стекле) подложках. Превращение протекает через следующие стадии: 1) кристаллизация ориентированных наростов; 2) разрыв наростов на более мелкие частички с последующей их «сфероидизацией»; 3) огранение мелких («сфероидизировавшихся») частичек; 4) коалесценция ограненных частичек, причем истинное термодинамич. равновесие практически не достигается. Условия «квазиравновесия» в конце каждой стадии формирования внешнего габитуса кристаллов могут быть выражены так $\partial\psi/\partial\gamma = 0$; $\partial\psi/\partial\sigma = 0$; $\partial\psi/\partial\alpha = 0$; $\partial\psi/\partial r = 0$, а времена образования этих «квазиравновесных» форм отвечают неравенствам $0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4 << \infty$. Здесь γ, σ, α и r — внутренние параметры, по которым устанавливается квазиравновесие; τ_1, τ_2, τ_3, τ_4 — времена достижения соответствующих квазиравновесных состояний. Степень устойчивости, а также характер и скорость превращения квазиравновесных форм из одних в другие зависят от природы осаждаемой соли, р-рителя, подложки и от т-ры. Л. Палатник

60087. **Исследования с диффузионной камерой. О применимости ее для измерения критического пересыщения и о зависимости критического пересыщения от природы газа-разбавителя. Херц** (Untersuchungen mit der Diffusionsnebelkammer. Zur Verwendbarkeit als Meßinstrument kritischer Übersättigungen und zur Frage der Abhängigkeit der kritischen Übersättigung von der Natur des Trägergases. Hertz H. G.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9-10, 1196—1204 (нем.)

В диффузионной камере с восходящим потоком пара исследовано крит. пересыщение паров. Для того, чтобы исключить конденсацию на ионах, к камере приложено электрич. поле, удаляющее эти ионы. Рассмотрены ф-лы, дающие возможность из наблюдений над камерой вычислить «крит. состояние камеры», при котором начинается спонтанная конденсация паров Проведены измерения с метанолом и этанолом в присутствии гелия и водорода. Полученные значения не зависят от размеров камеры и т-ры ее стенок и дают действительную величину крит. пересыщения. В случае метана (а также аммиака) такой независимости не наблюдается. Полученные для этих газов результаты можно объяснить циркуляцией смеси пара и газа-разбавителя, однако не исключена возможность, что в присутствии метана крит. пересыщение на 20% больше, чем в водороде и гелии, т. е., что существует зависимость от природы газа. При применении диффузионной камеры для исследования различных процессов кристаллизации или конденсации результаты измерений необходимо проверять на независимость от геометрии камеры. А. Лихтер

60088. **Механизм испарения. Альбертсон** (La mécanique de l'évaporation. Albertson Maurice L.), Houille blanche, 1955, 10, № 5, 704—717; 1956, 11, № 1, 36—52; № 2, 282—311 (франц.; англ.)

60089. **Правило о соприкасающихся областях разделения фаз в многокомпонентных гетерогенных системах. Палатник Л. С., Ландау А. И.,** Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, 71, 55—58

Указан путь строгого аналитич. доказательства и обобщения для всех возможных случаев многокомпонентных гетерог. систем закона о соприкасающихся «пространствах состояний» (по терминологии реферируемой работы — областей разделения), попытка формулировки которого для тройных систем была предпринята впервые Г. Мазингом, а затем В. Я. Аносовым и С. А. Погодиным. Правило о соприкасающихся областях разделения (ПСОР) имеет в общем случае вид $R_1 = R - D^- - D^+ \geqslant 0$, где R — размерность данной диаграммы равновесия (ДР) или данного регу-

лярного («неузлового») сечения ДР, R_1 — размерность границы между двумя соседними областями разделения на ДР или в рассматриваемом сечении ДР, $D-$ и $D+$ — числа фаз, исчезающих и возникающих заново при переходе из одной области разделения в другую. Определены неузловые (регулярные) сечения ДР как такие, которые не рассекают каких бы то ни было ее узлов, т. е. пересечений нескольких границ между областями разделения. Указано, что для применения ПСОР к ДР или неузловым сечениям ДР, построенным на осях P и T, необходимо предварительно восполнить «недостающие» измерения тех областей разделения, которые имеют размерность, меньшую размерности соответствующей ДР (или сечения ДР). В заключение с помощью ПСОР рассмотрено неузловое изобарич. сечение ДР бинарной системы с простой эвтектикой. Л. Палатник

60090. **Топоаналитическое исследование диаграмм равновесия многокомпонентных эвтектических систем. I. Палатник Л. С., Копелиович И. М.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 9, 1948—1958

Предлагается топоаналитич. (качеств.) метод построения и исследования плоских сечений диаграмм равновесия тройных и четверных эвтектич. систем. Этот качеств. метод дает возможность установить наличие и характер расположения на диаграммах равновесия всех областей существования и сосуществования фаз, а также границы между этими областями. Кривые поверхности и гиперповерхности ликвидуса аппроксимируются топологически эквивалентными участками плоскостей и гиперплоскостей. Это приводит к тому, что все линии и поверхности двойных и тройных эвтектик становятся линейными. Выводятся ур-ния всех линейчатых поверхностей и гиперповерхностей, разделяющих области различной кристаллизации. Эти ф-лы имеют единообразный симметрич. вид и могут выписываться автоматически. Для построения определенных плоских сечений диаграмм равновесия необходимо задать только конц-ии и т-ры точек плавления компонентов и двойных эвтектич. точек. Предложенный метод может быть обобщен на эвтектич. системы с любым кол-вом компонентов.

И. Копелиович, Л. Палатник

60091. **Дифференциально-термический анализ глин и карбонатов. Роуленд** (Differential thermal analysis of clays and carbonates. Rowland Richards A.), Bull. Div. Mines, Dept Natur. Resources. State Calif., 1955, № 169, 151—163 (англ.)

Обзор. Библ. 265 назв. С. Рубинчик

60092. **Фаза $CaO \cdot 2Fe_2O_3$ в системе $CaO — Fe_2O_3$ и ее значение как связующего вещества в гранулах руды. Эдстрём** (The phase $CaO \cdot 2Fe_2O_3$ in the system $CaO — Fe_2O_3$, and its importance as binder in ore pellets. Edström John Olof), Jernkontorets ann., 1956, **140**, № 2, 101—115 (англ.; рез. шведск.)

Авторами проверена фазовая диаграмма $CaO — Fe_2O_3$ в части, богатой вторым компонентом. Установлено, что соединение, отвечающее составу $CaO \cdot 2Fe_2O_3$ (**I**), существует в сравнительно узких температурных пределах. При 1228 ± 3° соединение плавится с разложением и выделяет Fe_2O_3; нижним температурным пределом существования **I** является 1120 ± 4°, причем **I** распадается на $CaO \cdot Fe_2O_3 + Fe_2O_3$ по эвтектоидному типу. В доказательство приведены данные, полученные методами микрофотографии и рентгеноструктурного анализа. Фаза **I** существует в качестве стабильного компонента при т-рах, применяемых при производстве гранул руды. Наиболее легкоплавкая смесь CaO и Fe_2O_3 — эвтектика между **I** и $CaO \cdot Fe_2O_3$ при 1200° и составе 44% мол. CaO + 56% Fe_2O_3. Представляет интерес применение **I** в качестве связующего в-ва в гранулах. Добавка CaO при спекании богатых руд дает **I**, повышает способность к дроблению и уменьшает прочность гранул. Н. Домбровская

60093. **Изменение серпентина и дунита при кальцинировании. Масэ** (蛇紋石およびヅン岩の焙燒時における變化に關する硏究。 間瀨判藏）, 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 336—339 (японск.)

60094. **Температура плавления минералов и определяющие ее факторы. Поваренных А. С.,** Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1956, вып. 10, 45—52

Делается попытка указать факторы, определяющие т-ру плавления минералов. Т-ра плавления ионно-ковалентных минералов увеличивается: 1) с уменьшением межатомных расстояний и степени ковалентности связи, 2) с увеличением валентности, координационного числа и атомных весов составляющих элементов. Тип структуры минерала, по-видимому, мало влияет на его т-ру плавления. Приведена классификация минералов по их т-ре плавления в виде 10-балльной шкалы плавкости. С. Беруль

60095. **Физико-химическое изучение системы надперекись натрия — окись натрия. Роде Т. В., Гольдер Г. А.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 3, 299—308

Термическим, хим. и рентгеновским методами изучены надперекись натрия NaO_2 (**I**) и перекись натрия (**II**). Получены политермы разложения **I** и **II** и построена диаграмма состав — т-ра системы **II** — Na_2O (**III**). **I** разлагается в атмосфере сухого кислорода при ~ 120° с образованием непрерывных твердых р-ров. Предельный твердый р-р состава $Na_2O_{3,60}$ разлагается ~ 250° с образованием **II**, которая в твердом состоянии, начиная с 380°, разлагается незначительно; при 510° плавится, при 545° бурно разлагается с образованием **III**. Образование Na_2O_3 обнаружено не было. К. Кранчевич

60096. **Тройная система из сульфатов лития, калия и кадмия. Бергман А. Г., Бакумская Е. Л.,** Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 9, 2083—2092

Система Li, K, Cd ‖ SO_4 исследована визуально-политермич. методом. Поверхность ликвидуса включает 8 полей кристаллизации $K_2SO_4 \cdot 2CdSO_4$ (**I**), K_2SO_4 (**II**), $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ (**III**), $CdSO_4$ (**IV**), Li_2SO_4 (**V**), $K_2SO_4 \cdot 3CdSO_4$ (**VI**), $2Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6CdSO_4$ (**VII**), $2Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ (**VIII**). Нонвариантные точки системы (состав в мол. %) — эвтектики: 1) 554° и 20 **V**, 50 **II**, 30 **IV**, твердые фазы β-**II**, β-**III**, **I**; 2) 474° и 62 **V**, 20 **II**, 18 **IV**, тв. фазы **VIII**, β-**V**, **I**; 3) 490° и 58 **V**, 9 **II**, 33 **IV**, тв. фазы β-**V**, **I**, **VII**; 4) 512° и 62 **V**, 5 **II**, 33 **IV**, тв. фазы β-**V**, **II**, β-**IV**; переходные точки: 1) 478° и 58 **V**, 23,5 **II**, 18,5 **IV**, тв. фазы β-**III**, **VIII**, **I**; 2) 576° и 37 **V**, 18 **II**, 45 **IV**, тв. фазы **I**, **VII**, **VI**; 3) 612° и 42,5 **V**, 10 **II**, 47,5 **IV**, тв. фазы **VII**, β-**IV**, **VI**. С. Беруль

60097. **О взаимодействии между некоторыми солями лития и кадмия в отсутствие растворителя. Лесных Д. С., Бергман А. Г., Букун Н. Г.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 10, 2673—2678

Поверхность кристаллизации системы Li, Cd ‖ Cl, MoO_4 включает 5 полей кристаллизации: α-, β-твердых р-ров [Li, Cd]Cl, α-, β-Li_2MoO_4 (**I**) и $CdMoO_4$ (**II**). Эвтектике соответствует 8% Li_2Cl_2 (**III**), 24,5% **I** и 67,5% $CdCl_2$ (**IV**) и 434°. Стабильное диагональное сечение системы Li, Cd ‖ Cl, VO_4 представляет собой систему (**IV**) — $(Li_3VO_4)_2$ (**V**) с эвтектикой при 464° и 15% **V**; нестабильное сечение **III** — $Cd_3(VO_4)_2$ (**VI**) состоит из трех ветвей кристаллизации **III**, **V**, **VI**, пересекающихся соответственно при 590° и 3,5% **VI**, 710° и 58% **VI**. Стабильное диагональное сечение системы Li, Cd ‖ Cl, WO_4 представляет собой систему с эвтектикой при 493° и 26% $CdWO_4$. При 558° имеет место α-, β-превра-

щения **III**. Сечение Li_2WO_4—**IV** включает продукт обмена α-, β-$CdWO_4$. С. Беруль

60098. Взаимная система из хлоридов и нитратов лития и стронция. Токарева М. В., Бергман А. Г., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 11, 2570—2576

Исследование проводилось визуально-политермич. методом. В системе $(LiNO_3)_2$ (**I**) — $Sr(NO_3)_2$ (**II**) эвтектика при 249° и 4% **II**. Система $SrCl_2$ (**III**) — **II** исследована в интервале 47—65% **III** (эвтектика при 482° и 53% **III**). Поверхность ликвидуса взаимной системы Li, Sr ‖ Cl, NO_3 включает 4 поля кристаллизации исходных компонентов. Тройная эвтектич. точка совпадает с эвтектикой стабильной диагонали **II** — Li_2Cl_2 (**IV**) и соответствует 340° и 55% **IV**. Система относится к переходному типу между обратимо-взаимными и необратимо-взаимными системами без комплексообразования. С. Беруль

60099. О природе расплавов молибдатов и вольфраматов натрия и калия. Матейко З. А., Бухалова Г. А., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 1, 201—205

Плавкость взаимной системы Na, K ‖ MoO_4, WO_4 исследована визуально-политермич. методом. Молибдаты натрия и калия образуют два двойных соединения при мол. соотношении 1 : 1 и 1 : 2. Эвтектика лежит при 667° и 19% K_2MoO_4; переходные точки — при 686° и 37% K_2MoO_4 и 737° и 54% K_2MoO_4. Вольфраматы натрия и калия образуют аналогичные двойные соединения 1 : 1 и 1 : 2. Эвтектика при 642 и 15,5% K_2WO_4; переходн. точки при 646° и 23,5% K_2WO_4 и при 678° и 40% K_2WO_4. В системе обнаружены 4 поля непрерывных твердых р-ров: 1) $K_2(MoO_4, WO_4)$, 2) $Na_2(MoO_4, WO_4)$, 3) между двойными соединениями 1 : 1, 4) между двойными соединениями 1 : 2. Определены границы полей кристаллизации. Тот факт, что молибдаты и вольфраматы образуют попарно непрерывные твердые р-ры, позволяет приписать им идентичные составы и кристаллич. структуры. Н. Домбровская

60100. Необратимо-взаимная система из фторидов и сульфатов лития и свинца. Гладущенко В. А., Бергман А. Г., Научн. тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, **27(41)**, 49—60

Визуально-политермич. методом исследована система Li, Pb ‖ F, SO_4 (25 разрезов). Комплексообразования между компонентами не наблюдалось. Р-ция обмена сдвинута в сторону более термически устойчивых LiF и $PbSO_4$. Система иллюстрирует правило Бекетова — Густавсона о смещении р-ции обмена, а также подтверждает правило А. П. Палкина о сдвиге равновесия в сторону более тугоплавкого компонента. Авторы подтверждают существование полиморфного превращения α/β Li_2SO_4 в поле сульфата лития при 575° и гомеоморфных превращений LiF при 732 и 806°. Н. Домбровская

60101. Необратимо-взаимная сингулярная система с расслоением из бромидов и нитратов серебра и натрия. Захарченко М. А., Бергман А. Г., Научн. тр. Новочеркас. политехн. ин-т, 1956, **27(41)**, 19—32

Продукты необратимой р-ции между $NaNO_3$ и AgBr практически взаимно нерастворимы и образуют два несмешивающиеся слоя расплавленных солей. Область расслаивания занимает 62% площади квадрата. На основании 22 разрезов, проведенных через квадрат взаимной системы, построена проекция поверхности кристаллизации, состоящая из 6 полей: $AgNO_3$, $NaNO_3$, AgBr, соединения $AgNO_3 \cdot AgBr$, непрерывных твердых р-ров (Ag, Na)Br и ограниченных твердых р-ров (Ag, Na)Br. Дана проекция линий совместной кристаллизации и области расслаивания на боковую сторону $NaNO_3$ — NaBr. Приведены координаты нонвариантных точек: точка *P* 193° и 43,5% AgBr, 54% $AgNO_3$, 2,5% $NaNO_3$; точка *E* 152° и 24% AgBr, 73% $AgNO_3$, 3% $NaNO_3$. Н. Домбровская

60102. Скорость растворения минералов как свойство многокомпонентных солевых систем. Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б., Краснов К. С., Южная Е. В., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 7, 1512—1522

На примерах растворения гипса в р-рах $(NH_4)_2SO_4$—H_2O, $FeSO_4$ в р-рах H_2SO_4 — H_2O, апатита в р-рах H_3PO_4 — H_2O показано, что аналогия кинетич. диаграммы при растворении твердого тела постоянного состава в р-рителе переменного состава (при заданном числе компонентов) и диаграммы растворимости в соответствующих тройных системах обусловлена возникновением в пограничном слое насыщ. р-ров из продуктов р-ции, диффундирующих через диффузный слой в объем р-рителя. В случае образования р-ров, пересыщ. по новой фазе, происходит кристаллизация стабильных или нестабильных фаз. Эти фазы создают непроницаемые или полупроницаемые пленки, ограничивающие скорость растворения. При растворении апатита в насыщ. р-рах CaO — P_2O_5—H_2O скорость растворения зависит также от активности водородных ионов среды в буферной системе $Ca(H_2PO_4)_2$—H_3PO_4—H_2O. Н. Евсеева

60103. Системы фракционированного осаждения или кристаллизации. Джой, Пейн (Fractional precipitation or crystallization systems. Joy E. F., Payne John H., Jr), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2157—2161 (англ.)

Исходя из энтропии разделения, авторы вычислили эффективность разделения Ва и Ra при фракционированном осаждении их солей. В. Соколов

60104. Исследование сольватного нивелирования растворимости по поверхностным свойствам, криоскопическому титрованию и рефракции. Саркисов А. Г., Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1955, вып. 5, 274—286

При постепенном добавлении ацетона, метанола и этанола поверхностное натяжение на границе двух жидких фаз в системе вода — изоамиловый спирт постепенно уменьшается. Из наблюдений т-ры замерзания каждой из жидких фаз системы авторы делают вывод, что «растворение происходит за счет внедрения сольватного посредника в оба слоя». Исследована также система вода — фенол. Нивелированием растворимости автор называет «искусств. изменение растворимости в сторону ее увеличения или уменьшения».
К. Кранчевич

60105. Изменение силикатов и алюминатов кальция, кристаллизовавшихся в присутствии ограниченного (но достаточного для получения теста) количества воды. Николь (Evolution de silicates et d'aluminates de calcium cristallisés au contact d'une quantité d'eau limitée mais suffisante pour former pâte. Nicol Albert), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1955, № 477, 153—164; № 478—479, 181—192 (франц.)

Термогравиметрически и рентгенографически исследовано действие воды на синтетич. силикаты и алюминаты кальция ($3CaO \cdot 5Al_2O_3$; $5CaO \cdot 3Al_2O_3$; $CaO \cdot Al_2O_3$ и $3CaO \cdot Al_2O_3$). Силикаты подвергаются только гидролизу, причем на одну молекулу $3CaO \cdot SiO_2$ приходится 4,5 молекулы H_2O. Гидролиз и гидратация всех алюминатов приводит к образованию Al_2O_3 и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$, существующего совместно с $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$. В случае $3CaO \cdot Al_2O_3$, кроме того, с переходом через $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$, образуется устойчивый алюминат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и свободная $Ca(OH)_2$. И. Смирнова

60106. Физико-химический анализ системы растворов $ZnSO_4$ — $Na_2C_4H_4O_6$ — NaOH. Сообщение 1. Шпилев Ф. С., Оголева В. П., Тр. Дагестанск. с.-х. ин-та, 1956, **9**, 126—137

Установлены границы образования комплексных соединений, кол. р-ров, гелей и осадков в р-рах $ZnSO_4$ (I) — $Na_2C_4H_4O_6$ (II) — NaOH (III) при конц-иях $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и III 0,1 н. и при различных конц-иях **II**. При комнатной т-ре происходит комплексообразование при конц-иях **II** от 0,025 н. и до насыщения. При повышении т-ры, недостатке **II** и избытке **III** комплексные соединения разрушаются с образованием кол. р-ров и осадков. При достаточном кол-ве **II** и при pH < 8 комплексы разлагаются с образованием двойной соли по схеме $NaZnC_4H_3O_6 + Na_2C_4C_4O_6 + H_2O \rightleftharpoons Zn(NaC_4H_4O_6)_2 + NaOH$. Кол. р-ры и гели образуются только в результате разложения комплексных соединений. С. Беруль

60107. Физико-химический анализ системы растворов $ZnSO_4$ — $Na_3C_6H_5O_7$ — NaOH. Сообщение 2. Шпилёв Ф. С., Оголева В. П., Тр. Дагестанск. с.-х. ин-та, 1956, **9**, 138—145

Изучена система $ZnSO_4$ (I) — $Na_3C_6H_5O_7$ (II) — NaOH (III) — H_2O. Образование комплексных цитратных соединений цинка наблюдается при конц-ии **II** от 0,0375 н. и до насыщения. Устойчивые цитратные комплексные соединения получаются при соотношении 1 *г-экв* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 1 *г-экв* **II** и не больше 0,5 *г-экв* **III**. При повышении т-ры, недостатке **II** и значительном избытке **III** происходит разрушение соединений с образованием осадков. Кол. р-ры образуются в системе только при комнатной т-ре во всех случаях, когда на 1 *г-экв* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ приходится $\geqslant$ 1 *г-экв* **III** и небольшое кол-во **II**. Осадки, выделяющиеся из р-ров, содержащих недостаточное кол-во **II**, состоят из $Zn(OH)_2$; при большом содержании **II** в р-ре образуется, кроме того, и $ZnNaC_6H_5O_7$. С. Беруль

60108. Система азотная кислота — двуокись азота — вода. Давление пара и связанные с ним свойства. Мак-Кьюэн, Белс (Nitric acid — nitrogen dioxide — water system. Vapor pressures and related properties. McKeown Anderson B., Belles Frank E.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2540—2543 (англ.)

Измерено общее давление пара над системой HNO_3—NO_2—H_2O при 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80°. Конц-ии компонентов изменялись в пределах: 1) HNO_3 71—97 вес%, 2) NO_2 — 0—20 вес%, 3) H_2O 0—15 вес%. Измерения проводились в изотенископе. Общее давление пара P_a с погрешностью $\approx 3\%$ описывается ур-нием: $\lg P_a = A \lg P_w + B$ (P_w — давление паров воды при т-ре $t°$). Приведены значения констант A и B для исследованного интервала т-р и конц-ий. Для 25, 40 и 60° построены треугольные диаграммы с изобарами как функциями состава. P_a при постоянной конц-ии NO_2 линейно зависит от конц-ии H_2O в р-ре. Вычислена теплота испарения 1 моля равновесного пара из бесконечного кол-ва р-ра (ΔH). С. Бык

60109. Расслаивание в системах с двумя химическими соединениями. Крупаткин И. Л., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 561—566

Исследовано расслаивание в тройных системах фенол (I) — хинолин (II) — сера (III) и **I — II** — вода (**IV**). Бинарная система **I — III** исследовалась по плавкости визуально-политермич. методом В. Ф. Алексеева. Для системы **I — II — III** построены изотермы расслаивания при 110 и 130° и для **I — II — IV** при 100 и 140°. В исследованных тройных системах составляющие двойные системы связаны сопряженным влиянием: усиление взаимодействия в одной из них приводит к ослаблению взаимодействия в двух других. С. Бык

См. также: Фазовые переходы 59974—59977, 59989, 60012, 60318. Термохимия 60036, 60197, 60339. Термодинамика: кристаллов 60006, 60009, 60333; аморфных тел, жидкостей, газов и р-ров 59914, 59920, 60035, 60254, 60255, 60334. Ур-ния состояния 60034, 60041. Равновесия 59995, 60171, 60345, 60463. Физ.-хим. анализ. систем: неорганич. 60220, 60223. Приборы и методы 60944, 60967, 60968, 60970, 60973.

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

60110. Смещение максимума графика концентрация — время в моно-би- и би-би-молекулярных реакциях. Талат-Эрбен (Displacement of the maximum in the concentration-time diagram of Uni-bi-, bi-, uni-, and Bi-bimolecular consecutive reactions. Talat-Erben M.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 75—77 (англ.)

Рассматриваются последовательные р-ции типа A → B, 2B → C; 2A → B → C и 2A → B, 2B → C. Исследуется зависимость $kt_м$ от т-ры и начальной конц-ии A; ($t_м$ — момент времени максим. конц-ии промежуточных продуктов). Е. Никитин

60111. О некоторых проблемах цепных реакций и теории горения. Семенов Н. Н., Успехи химии, 1957, **26**, № 3, 273—291

Расширенный текст Нобелевской лекции (Стокгольм, 11 декабря 1956 г.) Э. Б.

60112. Относительные скорости некоторых очень быстрых газофазных бимолекулярных реакций. Дейн, Маркус (Relative rates of some very rapid gaseous bimolecular reactions. Daen Jerome, Marcus R. A.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 162—168 (англ.)

Описывается стационарная струевая установка, позволяющая измерить относительные скорости быстрых газофазных бимолекулярных р-ций при очень низких давлениях. Этим методом определена относительная реакционная способность метиламинов в р-ции с BF_3 при давл. 0,009—0,04 *мм* рт. ст. Отношение констант скоростей соответствующих р-ций $k_{CH_3NH_2} : k_{(CH_3)_3N}$ не зависит от давления и равно 1/12 (в пределах ошибки эксперимента). Сравнивались также скорости р-ции CH_3NH_2 и $(CH_3)_2NH$ с BF_3; для $k_{CH_3NH_2} : k_{(CH_3)_2NH}$ получено среднее значение 1/5. Кроме того, изучалась сорбция BF_3 на различных поверхностях, селективность откачки диффузионным насосом и глубина процессов щел. обмена, поскольку эти факторы могут быть полезными для понимания полученных относительных значений скоростей р-ций. Резюме авторов

60113. Реакции трифторометильных радикалов. Притчард, Притчард, Шифф, Тротман-Диккенсон (The reactions of trifluoromethyl radicals. Pritchard G. O., Pritchard H. O., Schiff H. I., Trotman-Dickenson A. F.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 6, 849—857 (англ.)

Продукты фотолиза гексафтороазометана (I) (30—350°) при облучении Hg-лампой высокого давления в кварцевом и пирексовом сосудах разделялись фракционированной разгонкой при низкой т-ре, каждая фракция анализировалась на масс-спектрометре. При фотолизе I образуются N_2, C_2F_6 и $(CF_3)_2NN(CF_3)_2$ (II). Предполагаются р-ции: $2CF_3 \rightarrow C_2F_6$, (1); $CF_3 + CF_3NNCF_3 \rightarrow (CF_3)_2NNCF_3$ (2). Последняя р-ция является лимитирующей стадией при образовании **II**. $k_3/k_2^{1/2} = 3{,}0 \cdot 10^3 \exp[-(3500 \pm 200)/RT]$ *моль*$^{-1/2}$ *см*$^{3/2}$ *сек*$^{-1/2}$. Проведение фотолиза I в присутствии D_2 и RH (H_2, CH_4, C_2H_6, *нео*-C_5H_{12}, C_3H_8, *н*-C_2H_{10}, *изо*-C_4H_{10}, 2,3 диметилбутан, ацетон, бензол, толуол) при 219—350° позволило найти отношение **констант скоростей р-ций**

$CF_3 + RH \rightarrow CF_3H + R$ и $CF_3 + D_2 \rightarrow CF_3D + D$. Проведено сравнение с соответствующими величинами для р-ций радикала CH_3. Фотолиз смеси ацетона-d_6 и CF_3H проводился при 140—290°. Определены отношения констант скоростей р-ций $CD_3 + CD_3COCD_3 \rightarrow CD_4 + CD_3COCD_2$ (k_9) и $CD_3 + CF_3H$ $CD_3H + CF_3$ (k_8). Из данных по энергиям активации прямой и обратной р-ции $CH_3 + CF_3H \rightarrow CH_4 + CF_3$ найдено $D(CF_3 - H) = D(CH_3 - H) - 0{,}5$ *ккал/моль*. Г. Лавровская

60114. Кинетика пиролиза бромистого этила. Голдберг, Даниэлс (Kinetics of the pyrolysis of ethyl bromide. Goldberg Arthur Edward, Doniels Farrington), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1314—1320 (англ.)

Изучался термич. распад C_2H_5Br при 310—476° и 80—300 *мм* рт. ст. в сосудах, покрытых пленкой углеродистых соединений. Р-ция протекает по 1-му порядку до 70% превращения. При уменьшении давления константа (k) падает, прибавление инертного газа при этом не изменяет k. Энергия активации $E = 46{,}4$ *ккал/моль*, предэкспоненциальный фактор $6 \cdot 10^{11{,}8}$ сек.$^{-1}$. HBr ускоряет, а C_2H_4 и *н*-гексан замедляют р-цию. Увеличение S/V увеличивает скорость р-ции. В присутствии толуола распад C_2H_5Br идет с $E = 52$ *ккал/моль*. Предполагается, что распад C_2H_5Br протекает по 2-м механизмам: 1) непосредственный распад на C_2H_4 и HBr (гомог. р-ция с $E = 52$ *ккал/моль*), 2) гетерог. распад, катализированный HBr, приводящий к образованию атомов Br, ускоряющих распад C_2H_5Br. С. Поляк

60115. Исследование дегидрогенизации бутан-бутиленовых смесей с применением радиоуглерода C^{14}. Баландин А. А., Нейман М. Б., Богданова О. К., Исагулянц Г. В., Щеглова А. П., Попов Е. И. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 2, 157—165

Дегидрогенизация смесей $C_4H_{10} + C_4H_8$ проводилась при 653° на хромовом катализаторе при различных временах контакта. В одной серии опытов в смесь вводился меченый C_4H_{10}, в другой — C_4H_8. При помощи кинетич. метода (РЖХим, 1956, 9348) по данным об изменении конц-ий и уд. активностей бутана, бутилена и дивинила вычислялись скорости расходования и образования указанных в-в. Основной продукт р-ции — дивинил — получается непосредственно из C_4H_8, который, таким образом, является промежуточным продуктом р-ции. Скорость десорбции C_4H_8 в десятки раз превосходит скорость его дегидрогенизации. Полученные данные приводят к предположению о существовании р-ции перераспределения водорода по схеме: $C_4{}^{14}H_{10} + C_4H_8 \rightleftarrows C_4{}^{14}H_8 + C_4H_{10}$. Меченый C_4H_8 синтезирован по схеме: $C^{14}O_2(+LiAlH_4) \rightarrow C^{14}H_3OH \rightarrow C^{14}H_3J \rightarrow C^{14}H_3MgJ \rightarrow C^{14}H_3CH_2CH = CH_2$. Меченый C_4H_{10} приготовлен гидрированием на Ni меченого C_4H_8. М. Нейман

60116. Кинетика термической диссоциации параформальдегида. Кокочашвили В., Дабадзе К. (აირად ფაზაში პარაფორმალდეჰიდის თერმული დისოციაციის კინეტიკა. კოკოჩაშვილი ვ., დაბაძე ქ.), თბილისის უნივერსიტეტის შრომები,

Тр. Тбилис. ун-та, 1954, **54**, 45—50 (груз.; рез. русск.)

Термическая диссоциация полимеров формальдегида изучалась при 40—120° в статич. условиях путем манометрич. измерения давления газовой фазы. Из данных по равновесию между твердой и газовой фазами вычислена теплота сублимации, равная 5 *ккал/моль*. Газовая фаза состоит в основном из мономера, тогда как твердая — из полимеров различного состава. Откачка газовой фазы и легких полимеров приводит к увеличению теплоты сублимации до 16 *ккал/моль*. Термич. обработка твердой фазы способствует восстановлению равновесного состава полимеров, о чем можно судить по величине упругости пара и значению теплоты сублимации (8—9 *ккал/моль*). Из анализа кинетич. кривой р-ции окисления формальдегида кислородом при 300° сделан вывод о цепном разветвленном характере процесса. Р. Мардалейшвили

60117. Структура и реакции азотноватого ангидрида. Сабо, Барта, Лакатош (The structure and reactions of dinitrogen tetroxide. Szabó Zoltán G., Bartha Lajos G., Lakatos Béla), J. Chem. Soc., 1956, June, 1784—1795 (англ.)

С увеличением $[J^-]$ содержание NO_2^- в продуктах р-ции $N_2O_4 + KJ$ возрастает, а NO_3^- — падает. В случае 10- и 20%-ных р-ров KJ кривая $[NO_3^-] = f(T)$ проходит через максимум, а кривая $[NO_2^-] = f(T)$ через минимум, причем $T_{макс} = T_{мин}$. Для 35%-ного р-ра KJ максимуму $[NO_3^-]$ предшествует минимум, а минимуму $[NO_2^-]$ предшествует максимум, причем каждый из экстремумов кривой $[NO_3^-] = f(T)$ совпадает по координате с соответствующим экстремумом кривой $[NO_2^-] = f(T)$. Для 50%-ного р-ра KJ $[NO_3^-]$ монотонно убывает, а $[NO_2^-]$ монотонно возрастает с увеличением т-ры. Уменьшение давления N_2O_4 от 1 *атм* до величины упругости пара 25%-ного р-ра KJ при 0° сопровождается возрастанием доли NO_2^- в продуктах р-ции от 35 до 90%. Обсужден механизм р-ции; предполагается, что наряду с симметрич. молекулами $O_2N \cdot NO_2$ в реакционной системе присутствует N_2O_4 циклич. строения (Longuet-Higgins, Nature, 1947, **159**, 743). В предположении промежуточного образования иона нитрозония выведено ур-ние для скорости р-ции. Г. Королев

60118. Реакция галогенидов тетраалкиламмония с калием в жидком аммиаке. Хейзлхерст, Холлидн, Пасс (The reaction of tetra-alkylammonium halides with potassium in liquid ammonia. Hazlehurst D. A., Holliday A. K., Pass G.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4653—4658 (англ.)

При —78° в вакууме изучено взаимодействие $N(CH_3)_4X$ (**I**) (X — Cl, Br или J), $N(C_2H_5)_4Cl$ (**II**), $N(C_3H_7)_4Cl$ (**III**), $N(C_2H_5)_3HCl$ (**IV**), $N(C_2H_5)_3CH_3Cl$ (**V**) и $N(C_3H_7)_3CH_3$ (**IV**) с K в жидком NH_3. Продукты р-ции (ПР) анализировались либо хим. путем, либо ИК-спектрометрически. В случае **I—III** в ПР обнаружены RH и NR_3, где R — соответствующий алкильный радикал, причем выход CH_4 для **I** падает в ряду X = Cl > Br > J; скорость р-ции уменьшается в ряду: $R = C_3H_7 > CH_3 > C_2H_5$. В случае несимметричных молекул R_3NCH_3Cl наблюдаются очень высокие скорости р-ции, а в ПР присутствуют CH_3, NR_3 и R_2NCH_3. В случае **IV** скорость р-ции также очень велика и единственным газовым продуктом является H_2. Во всех случаях в ходе р-ции образуется ион NH_2^-; во всех случаях, за исключением **IV**, в ПР присутствует олефин соответствующего радикала R; образование H_2 не наблюдается только в случае **VI**. Предложен механизм р-ции, включающий следующие основные стадии: $NR_4^+ + e^- \rightarrow NR_3 + R$; $R + e^- \rightarrow R^-$; $R^- + NH_3 \rightarrow RH + NH_2^-$; $NH_3 + e^- \rightarrow NH_2^- + {}^1/{}_2H_2$, где e^- — электрон, сольватированный молекулами NH_3. Г. Королев

60119. Кинетика окисления тиоцианата перекисью водорода. Сант (Kinetics of the oxidation of thiocyanate by hydrogen peroxide. Sant B. R.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 6, 180 (англ.)

Путем перманганатометрич. определений конц-ии H_2O_2 по ходу окисления изучена кинетика р-ции $HSCN + 3H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + HCN + 2H_2O$ (1) в кислых р-рах. Скорость окисления (w) следует ур-нию: $w = k[H_2O_2][SCN^-]$, где k — константа скорости. Предполагается, что р-ция (1) включает следующие стадии: $HSCN + H_2O_2 \rightarrow [HSCN \cdot O] + H_2O$ (медленно); $[HSCN \cdot O] + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_3 + HCN$; $H_2SO_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O$. Г. Королев

60120. Кинетика окисления винной кислоты периодат-ионом. Сенент, Милагро-Перес-Гарсия, Санс (Estudio cinetico de la oxidacion del

acido tartarico por los iones periodicos. Senent S., Milagro Pérez García M., Sanz H.), An. Real Soc. esp. fis. y quím., 1956, **B52**, № 9-10, 523—530 (исп.; рез. франц.)

Кинетика окисления винной к-ты, имеющей функцию α-гликоля, периодат-ионом, сильно напоминает кинетику окисления пинакола, изученную Прайсом и Кролем; в то же время она сильно отличается от окисления этиленгликоля и его производных, замещенных в группе CH_2, изученных в предыдущих работах. Изменение скорости р-ции в зависимости от pH среды представлено в виде кривой с 2 максимумами при pH 4,5 и 7,5 и минимумом при pH 6, причем эта кривая падает до нуля для сильнокислых и сильнощел. сред. Константа скорости р-ции подчиняется ур-нию $k_1 = k + k_a(H^+) + k_b(OH^-)^{1/2}$ при pH от 4,5 до сильнощел. сред. Обсуждается вопрос о наличии кислотно-щелочного катализа, причем авторы приходят к выводу, что активные ионы суть $H_4JO_6^-$. Резюме авторов

60121. Активация двойной связи углерод — углерод катионными катализаторами. Часть III. Окрашенные вещества, образующиеся при взаимодействии 1,1-ди-*n*-метоксифенилэтилена с трихлоруксусной кислотой в бензоле. Эванс, Джонс, Томас (The activation of carbon-carbon double bonds by cationic catalysts. Part III. The coloured species formed by the interaction of 1 : 1-di-methoxyphenylethylene with trichloroacetic acid in benzene. Evans Alwyn G., Jones Peter M. S., Thomas J. H.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 104—111 (англ.)

Превращения, претерпеваемые 1,1-ди-*n*-метоксифенилэтиленом $R_2C = CH_2$ в бензольном р-ре в присутствии CCl_3COOH (AH), изучались спектрофотометрически. Сразу после смешения образуется в-во (I) с максимумом поглощения при 498 *mμ*, которое постепенно переходит в в-во (II) с максимумом поглощения при 680 *mμ*. Изменения, происходящие с олефином в обеих стадиях, полностью обратимы. В 1-й р-ции участвуют 3 молекулы AH. Константа равновесия этой р-ции при 20° $3{,}6\cdot10^{-2}$ *л³/моль³*, тепловой эффект $\Delta H^\circ = -3{,}5$ *ккал/моль*. Скорость образования II пропорциональна $[R_2C = CH_2]\,[AH]^3$, причем константа скорости при 20° равна $1{,}5\cdot10^{-6}$ *л³/моль³сек⁻¹*. Образование II идет по р-ции $R_2C = CH_2 + AH \rightleftarrows$ II, константа равновесия при 20° равна $7{,}1\cdot10^{-1}$ *л/моль*. Аналогичное превращение претерпевает 1,1-дифенилэтилен, причем во 2-й стадии образуется в-во с максимумом поглощения при 607 *mμ*. По мнению авторов, I есть ионная пара с участием иона карбония $CH_3CR_2^+A^-$, сольватированная двумя молекулами AH; II представляет собой π-комплекс $R_2C = CH_2$ с HA. Часть II см. РЖХим, 1957, 30007. Д. Кнорре

60122. Кинетическое исследование катализированной кислотами перегруппировки бензгидрилазидов и 1,1-диарилэтилазидов. Гудмундсен, Мак-Юэн (A kinetic investigation of the acid-catalyzed rearrangement of benzhydryl azides and 1,1-diarylethyl azides. Gudmundsen Cathryn H., McEwen William E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 329—334 (англ.)

Кинетика перегруппировки замещ. бензгидрилазидов $C_6H_5CHN_3C_6H_4X$ (I) + $H_2O \rightarrow C_6H_5CHO$ (II) + $XC_6H_4NH_2 + N_2$ или XC_6H_4CHO (III) + $C_6H_5NH_2 + N_2$ и 1,1-дифенилэтилазидов $XC_6H_4C(CH_3)(N_3)C_6H_5$ (IV) + $H_2O \rightarrow XC_6H_4COCH_3 + C_6H_5NH_2 + N_2$ изучалась газометрически по скорости выделения N_2 в смеси CH_3COOH и H_2SO_4. Р-ция 1-го порядка по I и IV и константа скорости k_1 пропорциональна кислотности среды $k_1 = k_2h$. Энергия активации (*ккал/моль*, первая цифра) и энтропия активации (энтр. ед.) для k_2 (*л/моль сек*) равны для I при X — H 21,2; —22,3; X — *n*-Br 10,5; —27,0; X — *n*-Cl 22,8, —19,5; X — *м*-Cl 20,4; —28,3; X — *n*-F 21,3, —22,5; X — *n*-OCH_3 19,5, —23,4; X — *n*-CH_3 22,5, —16,0; для IV при X — H 15,2; —45,1. Величина $k_2\cdot10^8$ при 25° для IV при X — *n*-Cl 0,151; X — *n*-F 0,525; X — *n*-CH_3 1,35; для 1,1-ди-*n*-хлорфенилэтилазида 0,0433; для 1,1-ди-*n*-толилэтилазида 2,00. Функция ρ Гаммета для I равна —2,26. Из сопоставления величин k_2 для различных I и получаемых соотношений II и III авторы приходят к выводу, что выделение N_2 и перегруппировка происходят не одновременно. Д. Кнорре

60123. Изучение кинетики кислотно-катализированного гидролиза прокаинамида. Маркус, Тараска (A kinetic study of the acid-catalyzed hydrolysis of procainamide. Marcus Arnold D., Taraszka Anthony J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, **46**, № 1, 28—31 (англ.)

Кинетика гидролиза прокаинамида (I) с образованием *n*-аминобензойной к-ты изучалась в присутствии 0,2—1,2 *M* $HClO_4$ при 85—97°. В этих условиях не наблюдалось побочных р-ций. Р-ция идет по 1-му порядку относительно конц-ии I и прямо пропорциональна [H+]. Каталитич. константа скорости при 85,3° равна 0,0272 *л/моль час*, энергия активации *E* 13,0 *ккал/моль*. Авторы объясняют низкое значение *E* тем, что по основности амидного N·I стоит ближе к сложным эфирам, чем к амидам. А. Ревзин

60124. Кинетика сольволиза галоидопроизводных (влияние воды на ацетолиз хлористого бензила). Барбьери, Пиньедоли (Ricerche cinetiche di solvolisi di alogenoderivati (effetto dell'acqua sull'acetolisi del cloruro di benzile). Barbieri Giorgio, Pignedoli Anna), Atti Soc. natur. e mat. Modena, 1954—1955 (1956), **85-86**, 95—101 (итал.)

Исследован сольволиз хлористого бензила в уксусной к-те при 80—120° в зависимости от кол-ва добавляемой воды (0,21—13,88 *моль/л*) при постоянной конц-ии его $6\cdot10^{-2}$ *моль/л*. По мере увеличения конц-ии H_2O и возрастания диэлектрич. константы среды равновесие, смещающееся в сторону сольволиза, достигается с увеличивающейся скоростью, что отличает поведение указанной системы от р-ции сольволиза хлористого *трет*-бутила в HCOOH. При малых конц-иях H_2O механизм процесса является промежуточным между S_N1 и S_N2, но с увеличением кол-ва добавленной H_2O р-ция идет только по механизму S_N1 и скорость ее описывается ур-нием 1-го порядка для обратимой р-ции. Константа скорости, рассчитанная по этому ур-нию, принимает строго постоянное значение при конц-иях $H_2O \sim 13{,}88$ *моль/л*. Аналогичные результаты получаются при добавке ацетата Na. В. Щекин

60125. Кинетика алкоголиза *o*- и *n*-нитроацетанилидов. Марвелл, Нелсон, Ивнчич, Гейслер, Вильямс (Kinetics of the alcoholysis of *o*- and *p*-nitroacetanilides. Marvell Elliot, Nelson Harry, Joncich Michael, Geiszler Adolph, Williams Max), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1076—1078 (англ.)

Кинетика алкоголиза *n*- (I) и *o*-нитроацетанилида (II), катализируемая C_2H_5ONa или CH_3ONa, следует 1-му порядку относительно конц-ий в-ва и катализатора. При 30° константа скорости р-ции ($k_2\cdot10^5$ *л/моль сек*) для I в CH_3OH 0,134, в C_2H_5OH 1,47, для II в CH_3OH 11,0. С привлечением данных для 65° (Verkade P. E. и др., Rev. trav. chim., 1952, **71**, 545, 1245) вычислена энергия активации метанолиза для I 23,8 и II 16,7 *ккал/моль*. Полученные результаты соответствуют обычному механизму гидролиза эфиров с разрывом связи ацил — кислород. А. Ревзин

60126. Кинетика обмена в системах тиол — дисульфид. Фава, Иличето, Камера (Kinetics of the

thiol — disulfide exchange. Fava Antonino, Iliceto Antonio, Camera Ettore), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 833—838 (англ.)

Исследована кинетика р-ции обмена группами RS между тиолами и дисульфидами с помощью S^{35} в среде $CH_3OH + H_2O$ с добавлением щелочи. Р-ция 1-го порядка относительно дисульфида и иона меркаптида. Получены следующие значения констант скоростей обмена (*л/моль сек*) при 25° и энергий активации (*ккал/моль*) соответственно: *н*-$C_4H_9S^-$ + (*н*-$C_4H_9S)_2$ 0,26, 14,45; *н*-$C_6H_{13}S^-$ + (*н*-$C_6H_{13}S)_2$ 0,26, —; *трет*-$C_4H_9S^-$ + + (*трет*-$C_4H_9S)_2$ $1 \cdot 10^{-7}$, 21,75; $C_6H_5S^-$ + $(C_6H_5S)_2$ 0,49, 15,75; *н*-$C_4H_9S^-$ + триметилендисульфид 1400, 13; $CH_3OOC—CH_2S^-$ + триметилендисульфид 2,2; 11,2. Предполагается, что скорость обмена определяется р-цией $RSSR + RS^{*-}$ $RSS^*R + RS^-$, которая проходит через линейный промежуточный комплекс. Рассмотрено электронное строение комплекса и влияние стерич. эффекта на его структуру. Результаты свидетельствуют об отсутствии гомолитич. диссоциации фенилдисульфида. В. Васильева

60127. **Механизм водородного обмена между аммонием и гидроксилом. I, II. Суэйн, Лейбс, Мак-Найт, Крейтер** (The mechanism of exchange of hydrogen between ammonium and hydroxyl groups. I, II. Swain C. Gardner, Labes Mortimer M., McKnight James T., Kreiter V. Peter), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1084—1088; 1088—1093 (англ.)

I. Обмен водородом между NH_4Br и CH_3OH в инертном р-рителе — диметилформамиде в присутствии HBr при 0° происходит по ур-нию 1-го порядка по NH_4Br и CH_3OH. Предложенный механизм обмена состоит в образовании тримолекулярного комплекса посредством водородных связей, причем молекула р-рителя является акцептором протона. Диссоциация этого комплекса на спирт и NH_3 и обращение этих двух стадий приводят к обмену водорода между ионом NH_4^+ и гидроксилом метанола.

II. Отношение скоростей обмена дейтерия и трития равно 1,2. Скорость обмена триэтиламмония-*d*-хлорида с CH_3OH при 0° является гиперболич. функцией кислотности в пределах конц-ий HCl 0,0003—0,5 *M*. Замедление обмена при конц-ии HCl ~1 *M* больше, чем следует из гиперболич. зависимости. Р-ция 1-го порядка по $NR_3 \cdot HCl$. Амины большей основности обмениваются медленнее. Скорость обмена падает от третичных аминов к первичным. Уменьшением диэлектрич. постоянной р-рителя и его полярности ускоряет обмен. Энергия активации обмена уменьшается от 22 до 15 *ккал/моль* с изменением конц-ия HCl от 0,69 до 0,016 *M*. Ю. Выркий

60128. **Скорость изомеризации триэтилфосфита в диэтилэтилфосфонат в присутствии этилйодида. Исбелл, Уотсон, Цервек** (Rates of isomerization of triethyl phosphite to diethyl ethyl phosphonate in the presence of ethyl iodide. Isbell A. F., Watson G. M., Zerwekh R. E., Jr), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 1, 89—92 (англ.)

Кинетика р-ции $P(OC_2H_5)_3 + C_2H_5J \rightarrow C_2H_5P(O)(OC_2H_5)_2 + C_2H_5J$ изучалась при 90—110° по изменению плотности смеси в области конц-ий C_2H_5J 10—56 мол %. Р-ция следует нулевому порядку по $P(OC_2H_5)_3$ и первому по C_2H_5J и автокаталитична. Энергия активации 19 600 *кал/моль*. Эксперим. данные удовлетворительно соответствуют ур-нию Завидского (Zawidzki J., Staronka W., Abhand. Acad. Wiss. Krakau, 1915, 55, 101). А. Р.

60129. **Ионизирующее излучение как катализатор хлорирования и бромирования. Кокс, Суоллоу** (Ionizing radiation as a catalyst for chlorination and bromination. Cox R. A., Swallow A. J.), Chemistry and Industry, 1956, № 43, 1277—1278 (англ.)

При действии потока электронов из генератора Ван-де-Граафа с общей дозой (2 *Мэв*)~10^{21} *эв* на суспензию N-бромсукцинимида в смеси толуола и CCl_4 получен $C_6H_5CH_2Br$ с выходом 69%. В. Скородумов

60130. **Реакция алкилбензолов с хлористым йодом в четыреххлористом углероде и трифторуксусной кислоте. Андрюс, Кифер** (The reaction of alkylbenzenes with iodine monochloride in carbon tetrachloride and in trifluoroacetic acid. Andrews L. J., Keefer R. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1412—1416 (англ.)

Йодирование мезитилена и пентаметилбензола в CCl_4 в случае избытка алкилбензолов (ArH) над JCl идет по 3-му порядку с энергией активации *E* для мезитилена — 4,1 *ккал/моль* и для пентаметилбензола — 1,6 *ккал/моль*. Йодирование идет через комплекс (ArH · JCl). Р-ция йодирования толуола и *п*-ксилола в CF_3COOH следуют 1-му порядку. Приведенный механизм включает комплекс (ArH · JCl), который в случае *п*-ксилола йодируется дальше. Для толуола *E* = 12,7 *ккал/моль*. Высказывается предположение об участии молекулы р-рителя в разрыве связи J—Cl. Г. Капралова

60131. **Кинетика ароматического галогенирования. IV. Бромирование нафталина в 50%-ной водной уксусной кислоте. Берлинер, Беккетт** (Kinetics of aromatic halogenation. IV. The bromination of naphthalene in 50% aqueous acetic acid. Berliner Ernst, Beckett Marjorie C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6. 1425—1421 (англ.)

Бромирование нафталина в 50%-ной уксусной к-те и в присутствии большого избытка бромида является р-цией 1-го порядка бромирования от конц-ии ионов Br^- установлено, что Br_2 является главным замещающим агентом. Скорость р-ции линейно растет с ростом ионной силы р-ра; р-ция не катализируется к-тами и основаниями. Из температурной зависимости определены нергия активации (15 *ккал/моль*) и энтропия активации (—14,0 энтр. ед.). Константа равновесия трибромида в 50%-ной уксусной к-те при 24,9° равна 0,0162 *моль/л*. Часть III см. РЖХим, 1957, 50774. Ю. Лядова

60132. **Действие алкоголята натрия на псевдоэфир дезоксибензоин-2-карбоновой кислоты и на бензальфталид. Эскола** (The effect of sodium alcoholate on pseudoester of desoxybenzoin-2-carboxylic acid and on benzalphthalide. Preliminary communication. Eskola Salli), Suomen kem., 1957, 30, № 3, B57—B59 (англ.)

Кинетика внутримолекулярной конденсации этилового псевдоэфира дезоксибензоин-2-карбоновой к-ты (I) в присутствии C_2H_5ONa с образованием 2-фенилиндандиона-1,3 изучалась в абс. спирт. р-ре 20—40° и равных конц-иях I и C_2H_5ONa. Р-ция следует 2-му порядку, энергия активации 17 390 *кал/моль*, lg*A* = 11,441 (*A* — предэкспонент). Авторы считают, что стадией, лимитирующей скорость р-ции, является перенос протона от метиленового атома С в I к этоксил-иону. Аналогичная р-ция метилового псевдоэфира в присутствии CH_3ONa в р-ре абс. CH_3OH идет медленнее. А. Ревзин

60133. **Кинетика разложения двойных солей *п*-$XC_6H_4SbCl_4$ $C_6H_5N_2Cl$ порошком железа. Реутов О. А., Марковская А. Г., Мардалейшвили Р. Е.**, Докл. АН СССР, 1955, 104, № 2, 253—255

Кинетика р-ции $[n = X\,C_6H_4SbCl_5]^-C_6H_4\overset{+}{N}_2 + Fe \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5\,(n - X\,C_6H_4) \cdot SbCl_3 + FeCl_2 + N_2$ . . . (1), где X — заместители 2-го рода, в среде абс. ацетона при 10—15° и конц-ии $n = XC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ (I) $7 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* изучалась по скорости выделения N_2. Р-ция имеет автокаталитич. характер. Для одних солей

максимум скорости наблюдается на 50% превращения, для других — смещен к началу р-ции. Равные добавки различных в-в типа $ArAr'SbCl_3$ одинаково ускоряют р-цию (1). Различия наблюдаемых скоростей разложения, по мнению авторов, обусловлены различием скоростей псевдомолекулярных р-ций, приводящих к конечному продукту, катализирующему р-цию. Скорость разложения I убывает в ряду заместителей: $X\ C_2H_5O — > CH_3 — > H — > Cl — > O_2N —$. Полученные эксперим. данные согласуются с гипотезой о гетеролитич. характере этих р-ций. Р. Мардалейшвили

60134. Кинетика разложения двойных диазониевых солей типа $C_2H_5SbCl_4 \cdot p = YC_6H_4N_2Cl$ порошком железа. Реутов О. А., Марковская А. Г., Мардалейшвили Р. Е., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 11, 2533—2538

При разложении двойных солей типа $n\text{-}XC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ порошком Fe заместители X увеличивают скорость р-ции в той же последовательности, в которой возрастают их электронодонорные свойства $O_2N— < Cl— < H < CH_3— < C_2H_5O—$. При разложении солей типа $C_6H_5SbCl_4 \cdot n\text{-}YC_6H_4N_2Cl$ наблюдается обратная зависимость от характера заместителя Y, что согласуется с высказанным ранее (см. пред. реф.) предположением о гетеролитич. (а не гомолитич.) механизме р-ций такого типа. Двойные соли, у которых Y-заместитель 2-го рода (NO_2, $COOC_2H_5$), заметно диссоциированы при комнатной т-ре в ацетоновом р-ре; при действии на них порошка Fe протекает разложение двойной соли и свободного хлористого арилдиазония. Р. Мардалейшвили

60135. Кинетика термического распада нитрата калия и реакция между нитритом калия и кислородом. Фриман (The kinetics of the thermal decomposition of potassium nitrate and of the reaction between potassium nitrite and oxygen. **Freeman** Eli S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 838—842 (англ.)

Кинетика термического (650—800°) распада KNO_3 изучалась в атмосфере O_2 при давл. 1 *атм*. Скорость р-ции измерялась по изменению объема. При 650—700° основные продукты р-ции KNO_2, O_2 и следы NO_2, причем устанавливается равновесие между KNO_3, KNO_2 и O_2. При 800° начинает распадаться также KNO_2 и в продуктах появляется N_2. Взаимодействие KNO_2 с O_2 с образованием KNO_3 изучалось при 550—790°. При 550—600° в результате р-ции образуется KNO_3. При 650—700° устанавливается равновесие. Теплота р-ции, определенная из температурной зависимости константы равновесия, равна 30,8 и 32,8 *ккал/моль* соответственно для распада KNO_3 и взаимодействия $KNO_2 + O_2$. Энергия активации распада KNO_3 равна 65,6 *ккал/моль*, а р-ции $KNO_2 + O_2$ 34,3 *ккал/моль*. Предэкспоненты равны $10^{10,5}$ и $10^{3,58}$ сек$^{-1}$. Для аналогичных р-ций солей Na энергии активации значительно меньше (44,7 и 20,7 *ккал/моль*), что, вероятно, связано с большим поляризующим действием Na^+ по сравнению с K^+. С. Поляк

60136. О зажигании в потоке горючего газа. Шамбре (On the ignition of a moving combustible gas stream. **Chambré** Paul L.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 417—421 (англ.)

Проблема зажигания потока горючего газа в передней застойной зоне нагретого тела сводится к определению крит. т-ры поверхности T_2, при которой скорость тепловыделения от р-ции превысит скорость теплоотдачи от регулирующего газа. Предполагая высокий температурный коэф. для р-ции и ее протекание непосредственно вблизи поверхности, весь тепло- и массообмен автор рассматривает в пределах пограничного слоя. Принимая ряд упрощающих условий, автор определяет T_2 как собственное значение обычных дифференциальных ур-ний. Зависимость T_2 от различных факторов дается ур-нием $\delta = [\Theta^2 \exp(\Theta)/C - (1/\Theta)], \Theta >> 1$, где $\delta = (B/0{,}18\beta_1)(E/R\pi)^2$, $\Theta = E/RT_2$, $C = [(q/C_p T_1) + 1] \cdot RT_1/E$; B и E — предэкспонент и энергия активации, β_1 (сек$^{-1}$) — константа в ур-нии распределения скоростей в потоке, q — тепловыделение на единицу массы газа; индекс 1 относится к газу вдали от нагретого тела. А. Соколик

60137. Местоположение «шлирен-изображения» в пламени. Двухразмерные пламена. Уейнберг (Location of the «schlieren image» in a flame — two-dimensional flames. **Weinberg** F. J.), Fuel, 1956, **35**, № 2, 161—165 (англ.)

Вопрос о т-ре T_s, при которой в зоне плоского пламени происходит максим. отклонение параллельного светового пучка, рассматривается для 2 случаев. 1. При боковой грани, параллельный пучку, $T_s = T_0[(a+2)/(a+1)]$, где a определяется из зависимости теплопроводности k от т-ры ($k \approx T^a$). Для воздуха $a \approx 1$ и $T_s = {}^3/_2 T_0$ (РЖХим, 1957, 30029). 2. Для искривленного пламени, напр. с конич. поверхностью, $T_0[(a+2)/(a+1)] > T_s > T_0$. В обычных условиях, напр. при скорости горения ~ 50 *см/сек*, T_s варьирует в пределах от значения, на 4% меньшего, чем ${}^3/_2\ T_0$ (при расстоянии экрана от пламени 1 *мм*) до $T_s = {}^3/_2\ T_0$ при бесконечно большом расстоянии (РЖХим, 1957, 50777). А. Соколик

60138. О пределах устойчивого распространения пламени в газах при изменяющемся давлении. Абугов Д. И., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 1, 86—89

Условие срыва турбулентного пламени в двигателе в условиях переменного давления авторы рассматривают как аналогичное явлению предела распространения ламинарных пламен при постоянном давлении, используя для них соотношения, выведенные ранее (Зельдович Я. Б., Теория горения и детонации газов, Изд-во АН СССР, 1944). А. Соколик

60139. Стационарные пламена в цилиндрическом потоке гомогенных водородо-воздушных смесей. Фуре (Stationary flames in cylindrical flow of homogeneous airhydrogen mixtures. **Fouré** C.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 736—741 (англ.)

Для изучения горения в потоке использовалось быстрое смешение H_2 с воздухом, нагретых до т-ры самовоспламенения H_2, с последующим анализом и измерением т-р по зоне р-ции. Предварительный подогрев превосходил 900° K, смешение осуществлялось в трубке с 83-кратным отношением длины к диаметру при скорости потока 275 *м/сек*. Измерения т-р показали наличие индукционного периода с последующим повышением т-ры со скоростью 0,1—0,9 *град/сек*, причем с повышением конц-ии H_2 от $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ ч. H_2 в воздухе эта скорость возрастает. Отмечается 2-ступенчатый подъем т-ры и отсутствие линейной зависимости последней от кол-ва прореагировавшего H_2. В. Басевич

60140. Вторичный фронт пламени в трубке. Абруков С. А., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, **116**, № 5, 54—57

При взрыве воздушных смесей CO в трубке, открытой у конца зажигания, наблюдалось возникновение и распространение вторичного фронта пламени. Верхний концентрационный предел для 2-го пламени совпадает с основным. Нижний предел уменьшается с увеличением диаметра трубки D и расстояния электродов от открытого конца l; при $l \geqslant L/2$ (L — длина трубки) 2-й фронт не возникает. Глубина проникновения 2-го фронта в трубку зависит от L, D, l и особенно от конц-ии CO. Наблюдаемые зависимости объясняются

образованием диффузионного пламени у открытого конца трубки и обратным потоком воздуха в трубку, заполненную продуктами горения и несгоревшим горючим. А. Соколик

60141. Стабильность и скорость горения в ламинарных пламенах окиси углерода с воздухом при давлениях до 93 атмосфер. Эдзе, Страусс (Stability and burning velocities of laminar carbon monoxide — air flames at pressures up to 93 atmospheres. Edse Rudolph, Strauss William A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1241—1245 (англ.)

Стабильность пламен в воздушных смесях CO определялась по величине крит. градиента скорости, при котором наступает обратный проскок пламени в горелке. Максим. величина градиента сдвигается от смеси с 50% CO при 1 *атм* к смесям с 42% CO при 93 *атм*. Крит. значение градиента растет с давлением за исключением очень богатых смесей (60% CO), в которых градиент переходит через максимум при ~ 5 *атм*. Авторы считают, что изменение скорости горения с давлением происходит при неизменной т-ре горения и что наблюдаемый эффект давления связан с замедлением диффузии активных центров из зоны р-ции. А. Соколик

60142. Кинетика реакции $CS_2 + NO$ и механизм излучения при взрывной реакции. Рот, Раутенберг (The kinetics of the CS_2 — NO reaction and the mechanism of light emission in the explosive reaction. Roth Walter, Rautenberg' Theodore H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 379—381 (англ.)

Т-ра воспламенения CS_2-NO, измеренная в колбе диам. 5 *см*, равна ~775° С. Для взрывных пределов смесей с NO : CS_2 = 1—8 при давл. > 20 *см* рт. ст. выполняется соотношение теплового взрыва, а при разбавлении Ar и He — соотношение $P_m = p_d + (k_m/k_u)^{1/2}P_u$, где P_m и P_u — взрывные пределы для разб. и неразб. смесей, p_d — парц. давление разбавителя, k — температуропроводность при 273° K. Под взрывным пределом идет р-ция 2-го порядка по NO и 1-го по CS_2 с константой скорости $7{,}7 \cdot 10^{-9}$ *мм*$^{-2}$*сек*$^{-1}$. Энергия активации (~ 70 *ккал/моль*) близка к теплоте диссоциации атома S. В видимой части спектров взрывов в смесях CS_2-NO и CH_2-O_2 наблюдается одинаковый континуум с полосами SO и S_2, исчезающими при повышении давления. На основании анализа сплошной части спектров исключается образование NO_2^* по р-ции: NO + O NO_2^*. Отсутствие NO_2 подтверждает и масс-спектрометрич. анализ. Основным источником сплошного излучения авторы считают $COS(^3\Pi)$, обнаруженный в продуктах р-ции в смесях с избытком CS_2. А. Соколик

60143. Изучение горения алкилсиланов. Шалла, Мак-Доналд, Герстейн (Combustion studies of alkylsilanes. Schalla Rose L., McDonald Glen E., Gerstein Melvin), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 705—710 (англ.)

Исследованы взрывные пределы и скорость медленного окисления алкилсиланов в цилиндрич. пирексовом сосуде размером 38,1 × 266,7 *мм*. При давл. 1 *ат* и объемном отношении топливо : воздух = 1,5—10,5 т-ры воспламенения алкилсиланов ниже т-р воспламенения углеводородов и равны для тетраметилсилана 500—450°, для триметилсилана 420—310°, для диметилсилана 310—290°, для метилсилана 180—130°, для винилсилана 140—100°. У трех последних силанов наблюдаются холодные пламена, способствующие воспламенению при быстром впуске смеси. При т-рах ниже предела взрыва имеет место медленная р-ция с поглощением кислорода. Авторы считают, что бо́льшая легкость окисления силанов по сравнению с углеводородами объясняется относительно малой прочностью связи Si — H, и предлагают схему р-ций, включающую образование перекисей и других промежуточных соединений. В. Басевич

60144. Распространение пламени в парах метил- и этилнитратов. Адамс, Скривенер (Flame propagation in methyl and ethyl nitrate vapors. Adams G. K., Scrivener J.), 5th Sympos. (Internat.) Combust, 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 656—664 (англ.)

Кинетика распада CH_3NO_2 и $C_2H_5NO_2$ изучалась по скорости распространения пламени (СП) в чистых в-вах и смесях CH_3NO_2-$C_2H_5NO_2$, CH_3NO_2-$C_2H_5NO_2$-He и CH_3NO_2-$C_2H_5NO_2$-Ar в сферич. бомбе диам. 25 *см*. При давл. 17—35 *мм* рт. ст. СП (*см/сек*) равна соответственно для CH_3NO_2 1345, для $C_2H_5NO_2$ 37, для $CH_3NO_2 = C_2H_5NO_2$ получены промежуточные значения. При добавках He и Ar СП уменьшается Для пламен CH_3NO_2 влияние разбавителя описывается зависимостью $\lg S = \lg S_1 - B(n_3/n_1)$, где n_1 и n_3 — мол. доли CH_3NO_2 и разбавителя, S_1 и S — СП для CH_3NO_2 и смеси, константа B равна для He 0,26, Ar 0,33, N_2 0,58, CO_2 0,79. Подобная же зависимость получена расчетным путем из баланса тепла, что указывает, по мнению авторов, на тепловую природу распространения пламени. Принимая 2-й порядок р-ции и используя ур-ние Семенова, получают константу скорости р-ции $k = 10^{15} \exp(-22 \cdot 10^3/RT)$. Для пламен $C_2H_5NO_2$ получены значения константы соударений 10^{26} и энергии активации 73 *ккал/моль*. Приводятся возможные механизмы распада, соответствующие полученным значениям констант. В. Басевич

60145. Фотометрические исследования щелочных металлов в газах водородного пламени. II. Изучение избыточной концентрации атомов водорода в смесях сгоревшего газа. Булевич, Джеймс, Сагден (Photometric investigations of alkali metals in hydrogen flame gases. II. The study of excess concentrations of hydrogen atoms in burnt gas mixtures. Bulewicz Elzbieta M., James C. G., Sugden T. M.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1200, 89—106 (англ.)

В развитие предыдущей работы (часть I, РЖХим, 1956, 39822) измерены [H] в тех же пламенах методом определения относительной интенсивности *J* линии NaD при добавке к смесям H_2-O_2-N_2 возрастающих конц-ий хлора в виде $CHCl_3$. Исходя из быстрого установления равновесия для р-ций: $Na + HCl \rightleftarrows NaCl + H$ и $H_2 + Cl \rightleftarrows HCl + H$ и принимая, что [HCl] может быть заменена общей конц-ией введенного хлора $[Cl]_0$, авторы определяют [H] по наблюдаемой зависимости *J* от $[Cl]_0$. Найдено, что [H] выше, чем в Li-пламенах и в отличие от них является сверхравновесной до более высоких т-р — около 2100°. Для пламен с добавкой Li и Cl [H] уменьшается с увеличением расстояния от зоны р-ции по закону, соответствующему рекомбинации атомов H в тройных столкновениях. Приводятся соображения, указывающие на общую неравновесность в зоне р-ции. А. Соколик

60146. Сравнение скоростей горения метана и тяжелого метана при разбавлении азотом и аргоном при атмосферном давлении. Клингман, Пиз (A comparison of the burning velocities of methane and heavy methane in nitrogen and argon «airs» at atmospheric pressure. Clingman William H., Pease Robert N.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2695—2698 (англ.)

Скорости горения (СГ) смесей CH_4 и CD_4 с воздухом, а также при замене N_2 воздуха на Ar, измерены в пламени горелки при 7—12% горючего. СГ для CH_4 выше, чем для CD_4, причем при увеличении конц-ии горючего это различие в СГ увеличивается. По заключению авторов, наблюдаемое снижение СГ при пере-

ходе от CH_4 к CD_4 не может быть объяснено на основе тепловой теории Зельдовича, Франк-Каменецкого, Семенова и качественно согласуется с дуффузионной теорией Танфорда и Пиза. А. Соколик

60147. Воспламенение горючих смесей ударными волнами. Стейнберг, Каскан (The ignition of combustible mixtures by shock waves. Steinberg M., Kaskan W. E.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 664—672 (англ.)

Для определения т-ры воспламенения смесей H_2-O_2 и C_3H_8-воздух в ударной волне (УВ) использовалась трехсекционная цилиндрич. труба, которая позволяла разделять камеру давления (заполняемую H_2) и горючий газ слоем инертной смеси. На основе оценки скорости УВ оптико-электрич. методом рассчитывались т-ры и давления прямой и отраженной волн. Воспламенение регистрировалось фотоэлементом. Для H_2-O_2 при начальном давл. 200 и 300 *мм* рт. ст. миним. т-ра воспламенения T в отраженной УВ при задержке воспламенения $\tau \leqslant 380$ µсек. и давл. 5 и 7,5 *ат* равна 775 и 825° K соответственно; $\tau = 3{,}4 \cdot 10^{-4} \exp (11\,000/T)$. Для C_3H_8-воздух при $\tau \leqslant 470$ µсек и давл. 7,14 и 20 *ат* T равна 1200. 1150 и 1100° K соответственно; $\tau = 2.8 \cdot 10^{-5} \exp (19\,000/T)$. Из сопоставления полученных результатов с параметрами воспламенения в бомбах, адиабатич. аппаратах и во фронте пламени авторы приходят к выводу о соответствии абс. значений т-р, давлений и τ, исключающем какое-либо влияние неравновесного распределения т-р в УВ. В. Басевич

60148. Детонация в газах. VIII. Двустадийная детонация в ацетилено-кислородных смесях. Кистяковский, Мангелсдорф (Gaseous detonations. VIII. Two stage detonations in acetyleneoxygen mixtures. Kistiakowsky G. B., Mangelsdorf Paul C., Jr), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 3, 516—519 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (часть VII, РЖХим, 1956, 61079) методом непрерывной фотографич. развертки изучался переход от низкой скорости детонации волны (ДВ) в смесях C_2H_2-O_2, содержащих $> 70\%$ C_2H_2, к высокой скорости ДВ. При 70,5% C_2H_2 регистрируется резкий переход от ДВ с низкой скоростью и слабым свечением к ДВ с бо́льшей скоростью и интенсивным свечением фронта и ярким следом в потоке частиц за фронтом волны. С обогащением смеси этот переход наступает раньше; в 72%-ных и более богатых смесях наблюдается только 2-я волна. Полученные результаты авторы объясняют на основе схемы, по которой в 1-й волне происходит окисление C_2H_2, а во 2-й — его распад, причем период индукции 2-го процесса зависит от т-ры и конц-ии C_2H_2. А. Соколик

60149. К вопросу об устойчивости фронта пламени при медленном горении жидкостей. Левич В. Г., Докл. АН СССР, 1956, 109, № 5, 975—978

Математическое исследование устойчивости режима горения жидкости методом наложения бесконечно малых возмущений, периодических по времени и по координате, вдоль поверхности горения приводит к выводу, что условие устойчивости определяется неравенством: $j^3 < 3^{3/2} g\nu_1\varrho_1^{3/2}\varrho_2^{3/2}$, где $j = \varrho_1 u_1 = \varrho_2 u_2$ — поток в-ва (массовая скорость горения), ϱ — плотность, u — скорость, ν — кинематич. вязкость; индексы 1 и 2 относятся соответственно к жидкости и газообразным продуктам горения. Из неравенства следует, что при достаточно большой вязкости (~1 *пауза*) стабилизирующим фактором является не поверхностное натяжение, а вязкость, и что при горении газов вязкость не может обеспечить стабильность режима горения. А. Соколик

60150. Применение теории вероятности к явлениям воспламенения взрывчатых веществ. Парлин, Гиддингс (Application of probability theory to explosive-ignition phenomena. Parlin Ransom B., Giddings J. Calvin), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 6, 1161—1166 (англ.)

Рассмотрена вероятность образования очагов разогрева, инициирующих взрывов, вследствие трения частиц ВВ между собой, о частицы инертных примесей или о стенки. Рассмотрение опытных данных по определению чувствительности ВВ к удару дало хорошее согласие между расчетом и экспериментом и показало, что трение частиц примеси друг о друга не играет существенной роли в процессе воспламенения. А. Гладков

60151. Влияние размера частиц на детонацию зарядов взрывчатых веществ конечного и бесконечного диаметра. Мейлин, Кемпбелл, Мауц (Particle-size effects in explosives at finite and infinite diameters. Malin H. E., Campbell A. W., Mautz C. W.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 1, 63—69 (англ.)

Изучалось влияние размера частиц на скорость детонации (смеси тола и гексогена (СТГ)) при различных диаметрах заряда. В опытах изменялись размеры частиц обоих компонентов. Установлена зависимость скорости детонации заряда СТГ бесконечного диаметра от размера частиц. Сопоставление полученных данных с существующими теориями влияния диаметра заряда не привело к удовлетворительным результатам. Как предельный случай влияния размера частиц получена повышенная скорость детонации зарядов СТГ малой плотности, состоящих из сфер диам. 0,5—2 *см*. А. Гладков

60152. Спектроскопия пламенной зоны твердых взрывчатых веществ. I. Двухосновное взрывчатое вещество JPN. Рикерс, Вилларс (Flame zone spectroscopy of solid propellants. II. Double base propellant JPN. Rekers R. G., Villars D. S.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 7, 534—537 (англ.)

Сжигание JPN (двухосновное взрывчатое в-во, содержащее нитроглицерин и нитроцеллюлозу) в N_2 производилось в спец. бомбе (сообщение I, РЖФиз, 1955, 12577). При давлениях N_2 21—35 *атм* спектр испускания зоны пламени имеет непрерывный фон, простирающийся в УФ-область до ~ 3200 A. На этом фоне выделяются линии Na, K, Cu, Fe, образующиеся по-видимому, из примесей. Линия Fe использовалась для калибровки спектра. Идентифицирована полоса окиси Ca в областях 6260 и 5500 A. Кроме того, много слабых линий найдено в области 4600—5800 A. Не было обнаружено поглощения в видимой области и в темной зоне при давлениях N_2 1,75—105 *атм*. Показано, что линии поглощения NO_2 обусловлены внешним атмосферным окружением пламени. Отсутствие NO_2-поглощения в темной зоне обсуждено в связи с механизмом р-ции горения. Предположено, что образование NO_2 обусловлено вторичной р-цией. Е. Ф.

60153. Определение скорости реакции тринитротолуола при детонации прямым измерением давления. Кук, Киз (Rate of reaction of TNT in detonation by direct pressure measurements. Cook Melvin A., Keyes Robert T.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 191—201 (англ.)

Дано описание метода измерения полных времен р-ции для крупнозернистого ТНТ путем фотографирования перемещения алюминиевой пули, выстреливаемой из «пушки», зарядом в которой служило изучаемое в-во. Скорость перемещения пули и давление в пушке определялось численным дифференцированием кривых перемещения. Кривые давления имеют максимум в момент времени, зависящий от размера зерен ТНТ. В предположении, что р-ция следует механизму поверхностного горения Эйринга, и что за время прохождения детонационной волны по заряду

реагирует очень мало в-ва, были получены 2 независимых способа для вычисления времени р-ции. Один из них дает время р-ции для каждой координаты кривой давление — время, другой выражает время р-ции через время пика давления. Оба метода дают вполне удовлетворительное согласие только при учете утечки газа и пушки. Времена р-ции для ТНТ с частицами размером ячейки стандартного сита 4—6 и 8—10 равны соответственно 300 и 200 *м/сек*. Авторы предполагают, что механизм р-ции в условиях пушки близок к детонационному. Показано, что при прохождении детонационной волны разрушение зерен в-ва незначительно. А. Борисов

60154. К изучению кинетики реакций в полидисперсных смесях кристаллических веществ. Броунштейн Б. И., Гинстлинг А. М., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 12, 1870—1872

На основе ранее выведенного авторами ур-ния диффузионной кинетики твердофазных р-ций для сферич. частиц (Ж. прикл. химии, 1950, **23**, 1249) и в предположении независимости превращений, происходящих в отдельных фракциях полидисперсной смеси, описан метод расчета кинетики р-ций в реальных полидисперсных смесях твердых в-в. Для расчета необходимо располагать эксперим. данными по кинетике р-ции в смеси, состоящей из зерен одного определенного размера, а также данными о распределении полидисперсной смеси по величинам радиусов частиц. Л. Б.

60155. Об образовании пленок на металлах. Хор (Note, sur la croissance des films sur les metaux. Hoar T. P.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 10, 826—830. Discuss., 830—831 (франц.)

С точки зрения теории полупроводников рассмотрен вопрос о влиянии повышенного электрич. поля, существующего в поверхностном слое металла, на скорость его окисления (v) и, в частности, на отклонение v от параболич. закона. В предположении, что v определяется скоростью переноса ионов через приповерхностный слой, выведены кинетич. ур-ния для расчета скорости роста пленки окисла, показывающие, что v подчиняется так называемому закону гиперболич. синуса, частными случаями которого являются логарифмич. и параболич. законы. Рассчитанные для Cu_2O, Cu_2S, ZnO и Fe_2O_3 максим. толщины окисных пленок, при которых v должна подчиняться параболич. закону, и миним. толщины, соответствующие логарифмич. закону, удовлетворительно совпадают с опубликованными эксперим. данными. В. Вассерберг

60156. Механизмы процессов в окисных слоях на металлах. Мур (Mécanismes cinetiques dans les couches d'oxyde sur métaux. Moore Walter J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 10, 845—853. Discuss. 853—854 (франц.)

Обзорный доклад, излагающий результаты эксперим. работ автора и других исследователей по изучению механизма окисления металлов. Приведены новые данные по определению числа избыточных атомов Zn в решетке ZnO при нагревании ZnO до 1000—1240°. Найдено, что в зависимости от условий нагревания это число лежит в пределах от 0,045 мол.% (при 1000°, $p = 1$ *ат*, в атмосфере паров Zn или в воздухе при открытом сосуде) до нуля (при 1240°, $p = 4$ *ат*, в воздухе в запаянной ампуле). Автор считает, что в поверхностном слое поддерживается стехиометрич. соотношение кол-в Zn и O за счет обратимых равновесных процессов адсорбции и десорбции атомов Zn и O. В дальнейшем избыточные атомы Zn из толщи кристалла диффундируют к поверхности через слой окиси, создавая в нем сверхравновесную конц-ию Zn, что и приводит к кажущемуся несоответствию скорости окисления и скорости диффузии. В. Вассерберг

60157. Исследование сухого окисления медно-марганцевых сплавов. Буйон, Жардинье (Etude de l'oxydation seche des alliages cuivre-manganèse. Bouillon F., Jardiñier M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 10, 817—822. Discuss. 822 (франц.)

С применением рентгеноструктурных, электронографич., микроскопич., электронномикроскопич. и кулонометрич. методов исследовано сухое окисление Cu-Mn-сплавов, содержащих Mn 1,5, 4,31 и 7,36%. Обнаружены 3 температурные области окисления: 1) при 110—320° образуется плотно прилегающая пленка, 2) при 320—800° образуется легко отделяющаяся пленка окисла, под которой расположена плотно прилегающая пленка; 3) при 800—1000° плотно прилегающая пленка образуется только на сплаве, содержащем 1,5% Mn. Ниже 400° образуются только Cu_2O, CuO и их смеси, выше — MnO и Mn_3O_4, но лишь в глубине окисной пленки, вблизи поверхности металла. Кол-во Cu_2O проходит через максимум при 400°. Скорость окисления Cu-Mn-сплавов с малым содержанием Mn меньше, чем для чистой Cu, внедрение Mn в решетку Cu уменьшает скорость диффузии. Тормозящее действие Mn авторы объясняют накоплением у поверхности металла пленки окислов марганца, обладающих малой электропроводностью и замедляющих диффузию ионов. В. Вассерберг

60158. Кинетика окисления абиетата магния кислородом. Павлюченко М. М., Акулович В. М. Сб. научн. работ Ин-т химии АН БССР, 1956, вып. 5(I), 158—164

Показано, что окисление абиетата магния (**I**) при 30—50° протекает в кинетич. области; скорость р-ции при постоянной т-ре возрастает со временем, проходит через максимум и затем убывает. Кол-во прореагировавшего в-ва (X) в зависимости от времени t и до и после максимума описывается ур-нием вида $X = kt^n$ (где k и n — константы). Скорость р-ции v зависит от давления O_2 (p) согласно ур-нию $v = kp^n$. Окисление **I** протекает, по мнению авторов, через адсорбцию кислорода, которая возрастает с повышением т-ры и с увеличением давления O_2. При 70 и 90° окисление **I** сопровождается значительным разогревом навески, что приводит к быстрому нарастанию скорости и спеканию препарата. Прибавление к навеске 10-кратного кол-ва кварцевого порошка уменьшает скорость р-ции до нормальной величины. Л. Б.

60159. Кинетика разложения бикарбоната натрия. Павлюченко М. М., Вайнштейн Е. Н., Уч. зап. Белорусск. ун-т, 1956, вып. 29, 95—101

При 120—150° изучена кинетика разложения $NaHCO_3$ (**I**). Независимость протекания р-ции от дисперсности **I** приводит авторов к выводу о существовании большой внутренней поверхности у кристаллов **I**. Скорость разложения **I** не изменяется после растирания кристаллов **I** в ступке совместно с продуктом р-ции Na_2CO_3. Р-ция протекает в кинетич. области и после прохождения скорости через максимум следует ур-нию: $1 - \sqrt[3]{1-\alpha} = kt$ (α — доля прореагировавшего в-ва, t — время, k — константа). Энергия активации, равная 10 800 *кал/моль*, меньше теплового эффекта р-ции, что, по мнению автора, указывает на образование промежуточного продукта при разложении **I**. Л. Березкина

60160. Кинетика образования аммиакатов одно- и двухлористой меди. Лазерко Г. А., Пупликова О. Н., Уч. зап. Белоруск. ун-т, 1956, вып. 29, 114—120

Волюмометрически изучена кинетика образования $CuCl_2 \cdot nNH_3$ (**I**) при т-рах от −32 до +128° при давл. 590 *мм* рт. ст. и в области давл. 117—715 *мм* рт. ст.

при 0°. Кинетика образования $CuCl \cdot nNH_3$ (**II**) исследована при т-рах от —20 до +73° при давл. 590 *мм* рт. ст. и в области давлений 338—706 *мм* рт. ст. при 0°. Образование **I** протекает быстрее, чем образование **II**. Обе р-ции протекают в диффузионной области. Скорости образования **I** и **II** уменьшаются при повышении т-ры с уменьшением давления NH_3. Р-ции образования **I** и **II** начинаются с максим. скоростью, постепенно уменьшающейся. Установлено, что при 0 и 20° образуется $CuCl_2 \cdot 6NH_3$. Л. Березкина

60161. **Изотопный обмен между водородом и водой на платине. Относительные скорости обмена изотопных водородных молекул. Ханнерс** (The isotopic exchange between hydrogen and water on platinum. Relative rates of exchange of isotopic hydrogen molecules. Hannerz Kare), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 4, 655—666 (англ.)

Изучена кинетика изотопного обмена на Pt между H_2, содержащим дейтерий и тритий, и парами H_2O. По мнению автора, полученные им эксперим. данные показывают, что обмен не может быть результатом взаимодействия молекул D_2 из газовой фазы или из слоя Ван-дер-Ваальса с хемосорбированными атомами H или радикалами OH. Автор предполагает, что молекулы H_2 и H_2O подвергаются диссоциативной хемосорбции без энергии активации на свободных участках поверхности Pt. Н. Хомутов

60162. **Электронное взаимодействие при хемосорбции на поверхностях, проводящих электричество. Зурман** (Elektronische Wechselwirkung bei der Chemisorption an elektrisch leitenden Oberflächen. Suhrmann R.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 8, 804—815 (нем.)

Разобраны методы различных определений электронного взаимодействия между адсорбированными молекулами и поверхностью адсорбента. По изменениям работы выхода электронов, квантового выхода фотоэлектронов и сопротивления металлич. адсорбентов, вызванным адсорбцией различных молекул, делаются заключения о направлении электронных переходов при адсорбции и о характере образующихся связей. См. также статью автора в Advances in Catalysis and related subjects, 1955, VII, New York. М. Сахаров

60163. **Полярность хемосорбционной связи. Измерение поверхностного потенциала и проводимости в металлических пленках, полученных испарением. Захтлер, Доргело** (La polarité de la liaison chimisorptive. Mesure du potentiel de surface et de la conductivité sur des lames métalliques évaporées. Sachtler W. M. H., Dorgelo G. J. H.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 1, 27—36 (франц.)

Изучено влияние адсорбции чистых газов на работу выхода и проводимость напыленных в высоком вакууме пленок Ni и Ta. Авторы приходят к выводу, что хемосорбционная связь в исследованных системах принадлежит, в основном, к ковалентному и слабополярному типу. Выведена приближенная зависимость поверхностного потенциала от работы выхода металла-адсорбента и от электроотрицательности адсорбируемого газа. Резюме авторов

60164. **Актуальные проблемы гетерогенного катализа. Хедвалл** (Aktuelles in der heterogenen Katalyse. Hedvall Arvid), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 1, 3—6 (нем.)

Краткий обзор развития представлений о природе каталитич. действия катализаторов. Подчеркивается важность исследования новейшими методами геометрич., энергетич. и структурных свойств поверхности катализаторов для решения основных проблем катализа. На примере работ, проведенных автором, показана перспективность изучения влияния на адсорбцию и катализ изменения магнитных и электрич. свойств твердых тел, а также облучения их светом и обработки ультразвуком. М. Сахаров

60165. **Исследование Cu — Ni-катализатора путем электронной дифракции. Ямагути** (Untersuchung eines Cu-Ni-Katalysators durch Elektronenbeugung. Yamaguchi Shigeto), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **10**, № 5-6, 340—342 (нем.)

Путем дифракции электронов различной жесткости (λ = 0,05—0,02 A) показано, что на поверхности Cu — Ni-катализатора (содержащего 10% ат. Ni), наряду с кристаллами Ni и Cu находятся смешанные Ni — Cu-кристаллы, обогащенные Ni. Внутри зерен этого катализатора обнаружены кристаллы Cu и смешанные Cu — Ni-кристаллы, обогащенные Cu. А. Ш.

60166. **Каталитическое действие TiO_2 и MnO_2 на фазовое превращение гётита. Чакраборти, Рой** (Catalytic effects of TiO_2 and MnO_2 on the phase transformation of Gothite. Chakraborty S. C., Roy A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 1079—1080 (англ.)

Рентгенографически установлено, что т-ра превращения гётита в Fe_2O_3 может быть снижена с 250° (Dasgupta D. R., Acta crystallogr., 1952, **5**, 85) до 210° добавлением TiO_2 (**I**) и до 190° добавлением MnO_2 (**II**). Исследованы образцы, содержащие (в %) 0,397—5,2 **I** или 0,67—1,74 **II**. При добавке **I** миним. т-ра перехода достигается при 1,1% **I** и дальнейшее увеличение содержания **I** не вызывает понижения этой т-ры. См. также РЖХим, 1957, 3840. П. Зоркий

60167. **Кинетика разложения аммиака на железе. Шваб, Крабец** (Kinetik der Ammoniakzersetzung an Eisen. Schwab G.-M., Krabetz R.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 8, 855—859 (нем.)

Изучена кинетика разложения NH_3 на Fe-катализаторе, не содержащем промоторов, в квазистатич системе при 365—450°, исходных давлениях NH_3 (P_{NH_3} 10—80 и водорода (P_{H_2}) 210—520 *мм* рт. ст. Скорость р-ции при т-рах < 400° следует ур-нию $-dP_{NH_3}/dt = KP^m_{NH_3}/P^n_{H_2}$ ... (1), где $m = 0{,}9—1{,}0$; $n = 1{,}4—1{,}5$, в соответствие с теорией М. И. Темкина В. М. Пыжова (Ж. физ. химии, 1939, **13**, 851). При 410—440° скорость р-ции не зависит от P_{NH_3} и растет увеличением P_{H_2}, точный вид кинетич. ур-ния не установлен из-за разброса данных; при т-рах > 450° вновь выполняется ур-ние (1). С увеличением отношения P_{H_2}/P_{NH_3} энергия активации увеличивается от 42 до 49,8 *ккал/моль*, по мнению авторов, вследствие образования бедной азотом фазы нитрида железа. Изменение скорости р-ции авторы объясняют с точки зрения дипольного взаимодействия в адсорбированном слое (Boudart M., J.. Amer Chem. Soc., 1952, **74**, 1531, 3556). С. Киперман

60168. **О влиянии диффузионных процессов на скорость превращения при синтезе аммиака. Петерс, Крабец** (Über den Einfluß von Diffusionsvorgängen auf die Umsatzgeschwindigkeit der Ammoniaksynthese. Peters Cl., Krabetz R.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 8, 859—866 (нем.)

Скорость синтеза NH_3 на Fe-катализаторах, промотированных Al_2O_3 или окислами Al, K и Ca в проточной системе, при давл. 1 *атм* с уменьшением радиуса (*R*) зерен катализатора при 340—401° увеличивается, а при более низких т-рах почти не изменяется. Константы скорости, рассчитанные по ур-нию М. И. Темкина и В. М. Пыжова (Ж. физ. химии, 1939, **13**, 851), уменьшаются с увеличением соотношения $N_2 : H_2$ (при 346—386°) и с увеличением объемной скорости (при 340—430°); наиболее отчетливо это проявляется на самых активных катализаторах. С увеличением *R* от

0,023 до 0,26 *см* энергия активации возрастает от 52,5 до 54,5 *ккал/моль*. Указанные явления, по мнению авторов, обусловлены диффузионным торможением в порах катализаторов. Эксперим. определены эффективные коэф. диффузии NH_3, величины которых согласуются с вычисленными из кинетич. данных. «Коэф. использования» внутренней поверхности катализаторов уменьшаются с ростом R и с увеличением содержания Al_2O_3. С. Киперман

60169. Влияние прессования метанольного цинк — хромового катализатора на его удельную поверхность и пористость. Самойлов С. М., Зайдман Н. М., Тр. Вост. Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 4, 115—122

При прессовании промышленного окисного цинк-хромового катализатора синтеза метанола на таблеточной машине в нем уменьшается кол-во наиболее многочисленных пор с радиусами (r) 25—60 А. Уд. поверхность при прессовании несколько уменьшается; наиболее эффективный радиус пор не изменяется и остается равным 32 А. Поверхность пленки кислорода, адсорбирующегося при т-ре жидкого воздуха, на прессованном катализаторе меньше, чем на непрессованном (по мнению авторов, за счет уменьшения поверхности пор с $r = 20—50$ А). Авторы отмечают, что при построении характеристич. кривых и кривых распределения пор по размерам выбор координат не безразличен. Выведена зависимость суммарной поверхности пор от их максим. r. С. Киперман

60170. Каталитический разрыв связи углерод — азот. I. Реакция метиламина с водородом на напыленных металлических пленках. Кембалл, Мосс (The catalytic fission of the carbon-nitrogen bond. I. The reactions of methylamine and hydrogen on evaporated metal films. Kemball C., Moss R. L.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A238**, № 1212, 107—116 (англ.)

Обнаружено и изучено каталитич. действие полученных испарением в вакууме пленок Ni, Fe, Pd, Pt и W на разложение CH_3NH_2 в присутствии H_2 при 150—300°. Масс-спектрометрически обнаружены продукты р-ции: CH_4, NH_3, $(CH_3)_2NH$ и $(CH_3)_3N$; С частично связывается катализатором. Для каждого из металлов скорость процесса в целом определяется разрывом связи С—N. Самая низкая E р-ции обнаружена на Ni (17 *ккал/моль*), самая высокая — на Fe (∼23 *ккал/моль*). Теоретич. кинетич. кривые, рассчитанные в предположении, что перераспределение H_2 протекает значительно быстрее, чем перегруппировка углеродноазотных скелетов, хорошо согласуются с эксперим. данными. В. Фролов

60171. Исследование механизма каталитического гидрирования органических сернистых соединений на железо-хромовом катализаторе с применением метода меченых атомов. III. Исследование сульфидированного катализатора. Ивановский Ф. П., Кальварская Р. С., Бескова Г. С., Соколова Н. П. IV. Равновесие в системе пирротин — сероводород — водород. Ивановский Ф. П., Бескова Г. С., Кальварская Р. С., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 11, 2555—2559; № 12, 2740—2746

III. Сульфидированный железо-хромовый катализатор (К) исследован с помощью хим. и рентгеноструктурного анализа, а также с использованием изотопа S^{35}. Найдено, что сульфидированный К представляет собой твердый р-р S в моносульфиде железа. Растворенная в К сера более подвижна, чем сульфидная. Каталитич. гидрирование органич. сернистых соединений происходит на местах, отвечающих положению растворенной S в К. Первая стадия процесса — восстановление К — идет за счет растворенной S. Последующей стадией являются расщепление органич. серусодержащей молекулы и посадка S на восстановленные участки К. Предполагается наличие связи между кол-вом растворенной S в твердом р-ре FeS — S и его каталитич. активностью.

IV. В циркуляционной установке исследовано равновесие в системе FeS — H_2S — H_2 при 300, 400, 500, 600° и конц-иях H_2S в газовой фазе (в %) 12; 7,1; 3,5; 1,5. В условиях опытов термодинамически невозможны образование пирита и восстановление моносульфида до металлич. Fe, но происходит образование пирротинов — твердых р-ров S в моносульфиде. Кол-во растворенной S определялось взвешиванием образца FeS на электромагнитных весах. Рассчитаны константа равновесия и тепловой эффект образования пирротинов. Проведенная работа позволяет определять равновесные составы пирротинов в зависимости от т-ры и отношений парц. давлений H_2S и H_2 в газовой фазе. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 57125. В. Фролов

60172. Парофазная этерификация уксусной кислоты и диэтилового эфира на окисных контактах. Топчиева К. В., Юн-Пин К., Степанова Г. Н., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 10, 2308—2314 (рез. англ.)

Исследовано образование сложного эфира уксусной к-ты (I) и диэтилового эфира (II) на Al_2O_3 и алюмосиликатных катализаторах (К) при 300—375° в проточной системе. На Al_2O_3 выход этилацетата (III) проходит через максимум при 338° (56,1%). Предполагается, что на Al_2O_3 эфир II распадается на этилен и воду, а на алюмосиликатных К II распадается таким же образом, а образующийся III разлагается до этилена и I. Алюмосиликатные К проявляют бо́льшую активность, чем Al_2O_3, причем из двух катализаторов (16% Al_2O_3 : 84% SiO_2 и 30% Al_2O_3 : 70% SiO_2) более активен второй, обладающий большей кислотностью. Авторы предполагают, что р-цию этерификации катализируют два рода активных центров: центры свободной окиси алюминия и кислотные центры алюмосиликатного комплекса. Отравление алюмосиликатного К ионами натрия из водн. р-ров ацетата Na сильно снижает его активность, которая может быть восстановлена вымыванием ионов Na уксусной к-той. М. Максимова

См. также: раздел *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты:** Реакционная способность и строение 59939, 59951, 60432. Кинетика и механизмы реакций 60304, 60333, 60433, 60443, 60451—60455, 60458, 60459, 60461, 60462. Гетерогенный катализ: органич. 60450, 60451, 60474, 60475, 60505, 60562, 60580, 60622. Произ-во и св-ва катализаторов 60510, 61479, 61522 61523, 61612. Каталитические процессы 61558—61560, 61578, 61617, 61618. Анализ катализаторов 61549

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

60173. Фотолиз при помощи высокоинтенсивной искры. Мейнс, Роббер, Роллефсон (Photolysis with a high intensity spark. Mains Gilbert J., Roebber John L., Rollefson G. K.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 8, 733—739 (англ.)

Описан аппарат, включающий конденсаторы общей емк. 10 *μф*, заряжаемые до 20 000 *в*, дроссели и искровые промежутки. При разряде между Mg-электродами при давл. 5 *мм* рт. ст. образуются конденсированные искры, служащие высокоинтенсивным, практически монохроматич. источником света λ 2795,5 и 2802,7 А. Максим. средняя интенсивность света, падающего на реакционный сосуд объемом 100 *см*³, равна 10^{21} *квант/сек*. При фотолизе паров ацетальдегида при давл. 20 *мм* рт. ст. среди первичных продуктов масс-спектрометрич. методом обнаружены CH_4, C_2H_6, H_2 и Co. Отно-

шение $CH_4 : C_2H_6$ мало меняется при изменении интенсивности в 20 раз, что показывает на отсутствие конкуренции между р-циями $CH_3 + CH_3CHO \to CH_4 + CH_3CO$ и $CH_3 + CH_3 \to C_2H_6$. И. Верещинский

60174. **Фотолиз перекиси водорода при высоких интенсивностях света. Баксендейл, Вильсон** (The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. Baxendale J. H., Wilson J. A.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 3, 344—356 (англ.)

Квантовый выход (Ф) фотолиза H_2O_2 при действии УФ-света λ 2537 A в 0,1 н. $HClO_4$ при 25° равен 1,00 и не зависит от конц-ии H_2O_2 в интервале от $2 \cdot 10^{-5}$ до 0,1 *M* и от интенсивности света от $4,5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ *эйнштейн/л мин.* При 4° Ф = 0,80. Одинаковые значения Ф, полученные при фотолизе р-ра H_2O_2 в 0,1 н. NaOH и $HClO_4$, указывают на одинаковый Ф для иона HO_2^- и H_2O_2. В присутствии Cu^{2+} Ф возрастает и разложение H_2O_2 происходит по цепному механизму. В отсутствие воздуха добавки HCOOH, CO, C_2H_5OH и *изо*-C_3H_7OH индуцируют цепное разложение H_2O_2. CH_3COOH уменьшает Ф до 0,50 при конц-ии к-ты 10^{-2} *M*, при дальнейшем увеличении конц-ии к-ты до 10^{-1} *M* Ф не уменьшается. В присутствии воздуха все органич. в-ва уменьшают Ф ниже 0,50, что показывает на регенерацию H_2O_2 при р-циях, протекающих с участием O_2. Предполагается, что при нецепном фотолизе H_2O_2 промежуточным продуктом является HO_2 и первичный Ф составляет половину наблюдаемого. И. Верещинский

60175. **Конкуренция мономолекулярного и бимолекулярного процессов со специальным применением к гашению флуоресценции в растворах. Нойс** (The competition of unimolecular and bimolecular processes with special applications to the quenching of fluorescence in solution. Noyes Richard M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 551—555 (англ.)

Теоретически рассмотрена зависимость константы гашения флуоресценции от конц-ии гасителя в р-ре. Вероятность флуоресценции электронновозбужденной молекулы в каждый данный момент не зависит от времени, прошедшего после возбуждения этой молекулы. Вероятность бимолекулярного гашения в единицу времени уменьшается с возрастом возбужденной молекулы. Так как с ростом конц-ии гасителя среднее время жизни возбужденной молекулы уменьшается, то константа гашения должна увеличиваться. Если р-ция гашения контролируется скоростью диффузии, то зависимость константы гашения от конц-ии гасителя может быть проверена экспериментально. Вычисленный теор. ход изменения константы гашения с ростом конц-ии гасителя совпадает с найденным экспериментально (Bowen E. J., Metcalf W. S., Proc. Roy. Soc., 1951, A206, 437), однако теоретич. величина концентрационного коэф. константы гашения в ~2 раза меньше экспериментальной. В. Кронгауз

60176. **Стереоизомерия и возбужденные состояния простых полиметиновых красителей. Баумгертнер, Гюнтер, Шейбе** (Über Stereoisomerie und angeregte Zustände einfacher Polymethinfarbstoffe. Baumgärtner F., Günther E., Scheibe G.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 6. 570—572 (нем.)

Исследовано обратимое фотопревращение 1,5,N,N'-дипирролидилпентаметинперхлората (I) при пониженных т-рах. Р-р I в этаноле имеет полосу поглощения $\lambda_{макс}$ 424 *мμ* при —140°. При облучении светом этой длины волны при —140° появляется новая полоса поглощения с $\lambda_{(макс)}$ 454 *мμ*, которая уступает место 1-й при облучении светом с длиной волны 454 *мμ*. При —183° фотопревращения не удаются. Обратное превращение протекает самопроизвольно по р-ции 1-го порядка с энергией активации 5,7 ± 0,2 *ккал/моль*. Период полупревращения составляет 32 мин. при —85°, 3 мин. при —50°. При стоянии р-ров или при действии на них йода полоса поглощения при 424 *мμ* размывается и появляется новая полоса поглощения с $\lambda_{(макс)}$ 405 *мμ*, не участвующая в фотопревращениях. В спектре флуоресценции р-ров I при т-ре жидкого воздуха обнаружены полосы с $\lambda_{(макс)}$470 и 440 *мμ*, зеркально симметричные по отношению к полосам поглощения при 454 и 424 *мμ*. Предполагается, что эти полосы соответствуют *транс*- и *цис*-изомерам. Флуоресценция, соответствующая полосе поглощения при 405 *мμ*, не обнаружена. Флуоресценция кристаллич. красителя сдвинута на 40 *мμ* в сторону длинных волн по сравнению с флуоресценцией облученного р-ра. 10 *г* хлорида 2,4-динитрофенилпиридина в 100 *мл* CH_3OH обрабатывают пирролидином, подкисляют HCl (к-той), разбавляют водой, фильтруют, обрабатывают углем, тотчас осаждают I конц. $NaClO_4$; выход 95%. Г. Дядюша

60177. **Фотовосстановление трифенилметановых красителей в связанном состоянии. Остер, Беллин** (Photoreduction of triphenylmethane dyes in the bound state. Oster Gerald, Bellin Judith S.), J. Amer. Chem., Soc., 1957, 79, № 2, 294—298 (англ.)

При добавлении к водн. р-рам трифенилметановых красителей водорастворимой полиметакриловой к-ты (I) спектр поглощения красителя сильно изменяется и р-р приобретает способность флуоресцировать. Спектр флуоресценции зеркален спектру поглощения, самотушение флуоресценции наблюдается при малых конц-иях красителя ($3 \cdot 10^{-6}$ *M* в случае этилового фиолетового). В присутствии I фосфоресценция в глицериновом р-ре сохраняется при —120°, на фосфоресценцию не влияет увеличение конц-ии красителя (10^{-6}—10^{-4} *M*), фосфоресценцию тушит аскорбиновая к-та (II) и нитробензол в крайне низких конц-иях (10^{-7} *M*). В несвязанном состоянии красители не фотовосстанавливаются II, в связанном состоянии кристаллический фиолетовый, этиловый фиолетовый и до некоторой степени малахитовый зеленый необратимо фотовосстанавливаются. Фотовосстановление ингибируется нитробензолом. Замедление пропорционально кол-ву ингибитора, после его разрушения скорость р-ции фотовосстановления та же, что и без ингибитора. KJ и *n*-фенилендиамин не ингибируют р-цию при конц-иях 10^{-6} *M*. Квантовый выход фотовосстановления прямопропорционален конц-ии связанного красителя. Высказано предположение, что реакционноспособны молекулы красителя в долгоживущем состоянии (D'), образующиеся при взаимодействии связанных молекул красителя в основном и первом возбужденном (синглетном) состояниях: $D + D^* \to D' + D$. Обсуждена возможная связь с фотосинтетич. процессами, в которых участвуют связанные пигменты в высоких конц-иях. И. Верещинский

60178. **Механизм фотоокисления воды ионом четырехвалентного церия. Сворский** (A mechanism for the photo-oxidation of water by ceric ion. Sworski Thomas J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 1074—1075 (англ.)

Предложен следующий механизм фотовосстановления Ce^{4+} в р-рах H_2SO_4 и $HClO_4$: $Ce^{4+} \cdot H_2O + h\nu \to Ce^{3+} + H^+ + OH$ (1), $OH + Ce^{3+} \to Ce^{4+} + OH^-$ (2), а также $OH + OH \to H_2O_2$ (3) и $H_2O_2 + 2Ce^{4+} \to 2Ce^{3+} + H^+ + O_2$ (4). Найдено, что добавление Br^-, Cl^- и HCOOH увеличивает скорость фотовосстановления Ce^{4+}. Это объясняется тем, что Br^-, Cl^- и HCOOH быстро реагируют с OH-радикалами, препятствуя р-ции (2). По квантовому выходу Ce^{3+} в присутствии Br^- или Cl^- в конц-ии 10^{-2} *M* и HCOOH в конц-ии $2 \cdot 10^{-2}$ была измерена первичная квантовая эффективность образования OH-радикалов по р-ции (1), которая оказалась равной при 23° 0,10 в 0,8 н. H_2SO_4 и 0,12 в 0,8 н. $HClO_4$. Л. Рыбин

60179. Окисление сульфата двухвалентного железа ионизирующим излучением реакции (n, α) бора и лития. Шулер, Барр (Oxidation of ferrous sulfate by ionizing radiations from (n, α) reactions of boron and lithium. Schuler Robert H., Barr Nathaniel F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5756—5762 (англ.)

Изучалось окисление $FeSO_4$ ионизирующим излучением, получаемым при р-циях $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ и $Li^6(n, \alpha)H^3$. Р-ры $FeSO_4$ в 0,8 н. H_2SO_4 с добавлением или без добавления H_3BO_3 или Li_2SO_4 облучались в течение 10—20 час. потоком нейтронов $6{,}5 \cdot 10^8$ *нейтрон/см сек.* Для 1 *мМ* р-ра $FeSO_4 G_B$ (Fe^{3+}) равен 4,22 ± 0,08 (насыщ. воздухом), 4,31 (насыщ. O_2), 3,77 (дегазированный р-р). В тех же условиях G_{Li} (Fe^{3+}) соответственно равен 5,69 ± 12; 4,10; 6,02. Увеличение конц-ии $FeSO_4$ до 10 *мМ* приводит к росту G_B (Fe^{3+}) в $1{,}03^6$ ± 0,011 раза и $G_{Li}(Fe^{3+})$ в 1,028 ± 0,007 раза. При р-ции $Li^6(n, \alpha)H^3$ 57,1% выделяющейся энергии переходит к тритонам отдачи. Рассчитанный для тритонов 2,7 *Мэв* $G(Fe^{3+})$ равен 6,66, (насыщ. воздухом), 7,16 (насыщ. O_2) и 4,35 (дегизированный р-р). Принимая обычный механизм окисления $FeSO_4$ в водн. р-рах, авторы нашли, что для р-ции B^{10} $(n, \alpha)Li^7$ G разложения чистой воды составляет 3,6, причем G(H) в этом случае равен 0,23. Л. Рыбин

60180. Влияние акриламида на выхода перекиси водорода, образующейся при действии рентгеновских и γ-лучей на воду, не содержащую воздуха. Коллинсон, Дейнтон, Мак-Нотон (The effect of acrylamide on the X- and γ-ray yields of hydrogen peroxide from de-aerated water. Collinson E., Dainton F. S., McNaughton G. S.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 3, 357—362 (англ.)

При действии рентгеновских лучей (50 *кв*, мощность дозы $1{,}1 \cdot 10^{18}$ *эв/л сек* и 220 *кв*, мощность дозы $5{,}5 \cdot 10^{17}$ *эв/л сек*) на водн. р-ры акриламида (I), не содержащие воздуха, образуется H_2O_2. В разб. р-рах I G (H_2O_2) близок к 0, возрастает по мере увеличения конц-ии I, достигает максим. значения 0,90 ± 0,05 при конц-иях I 10^{-3} — 10^{-2} *М* и затем снова понижается до 0,25 при 0,4 *М*. I эффективно захватывает свободные радикалы. При низких конц-иях I G (H_2O_2) мал вследствие р-ции $H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$ и эффективного взаимодействия радикалов OH с I. При конц-иях I 10^{-2} — 10^{-3} *М* радикалы H эффективно взаимодействуют с I и максим. величина G (H_2O_2) соответствует истинному мол. выходу. В области высоких конц-ий I не только захватывает радикалы, но и реагирует с «предшественниками» мол. H_2O_2, тем самым снижая величину выхода H_2O_2. Высказаны предположения о природе таких «предшественников». И. Верещинский

60181. Влияние нитрат-иона на выход водорода при радиолизе воды. Соуден (The effect of nitrate ion on the yield of hydrogen from water radiolysis. Sowden R. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1263—1264 (англ.)

Основными продуктами радиолиза водн. р-ров $CaNO_3$ (0,037—15,9 *М*) при облучении потоком быстрых нейтронов и γ-лучей из реактора (доза $7 \cdot 10^{22}$ *эв* на 1 *г* р-ра) при 80° являются нитрит, O_2 и H_2. N_2 образуется лишь в конц. р-рах. В 9,4 *М* р-ре G (N_2) = $3{,}2 \cdot 10^{-3}$; G (H_2) уменьшается с ростом конц-ии $CaNO_3$. Соответствующая кривая имеет два участка. На первом участке при увеличении конц-ии $CaNO_3$ до 1 *М* уменьшение G (H_2) выражается ур-нием: $G (H_2) = A - k[NO_3^-]^{1/3}$, где k — вероятность захвата H-атома по р-ции $NO_3^- + H \rightarrow NO_2 + OH^-$, а A соответствует молекулярному выходу H_2 в отсутствие $CaNO_3$ (k = 0,65, A = 0,82). На втором участке с ростом конц-ии $CaNO_3$ G (H_2) уменьшается медленное и в 15,9 *М* р-ре равно 0,019 ± 0,009. Л. Рыбин

60182. Химические реакции с ускоренными ионами. Бомбардировка бензоата натрия ионами $C^{14}+$ в изотопном сепараторе. Алипранди, Какаче, Джакомелло (Reazioni chimiche con ioni accelerati: bombardamento con ioni $C^{14}+$ di benzoato sodico nel separatore isotopico. Aliprandi Bianca, Cacace Fulvio, Giacomello Giordano), Ricerca scient., 1956, 26, № 10, 3029—3034 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучены превращения бензоата Na (I) при облучении его в течение 20 мин. ионами $C^{14}+$ с энергией, приблизительно равной энергии отдачи при р-ции $N^{14}(n, p)C^{14}$, и при интенсивности пучка 2—3 *μа*. Из продуктов превращения выделены следующие в-ва, обладающие радиоактивностью (в % к общей радиоактивности образца): бензойная к-та 2,8, CO 1,4, CO_2 1,4, щавелевая к-та 10,3, дифенилметан-(3,3′)-дикарбоновая к-та (II) 1,1, в-ва, растворимые в щелочи, 14,7, нерастворимые в щелочи 21,8 (всего 53,5% от общей радиоактивности препарата). Образование CO, CO_2 и $(COOH)_2$ объясняется взаимодействием ионов $C^{14}+$ с карбоксильной группой I с последующим гидролизом, при переводе в р-р, образующихся неустойчивых свободных радикалов. Отмечается образование II путем р-ции конденсации, несмотря на отсутствие γ-излучения. Сделан вывод, что результаты хим. воздействия ионов $C^{14}+$ аналогичны происходящим при р-ции $N^{14}(n, p)C^{14}$ при облучении некоторых органич. азотистых в-в в атомном реакторе. Описаны методики, применявшиеся для изолирования отдельных радиоактивных соединений. В. Щекин

60183. Сравнение радиолиза и масс-спектрометрии нескольких дейтерированных этанолов. Берр (A comparison of the radiolysis and mass spectrometry of several deuterated ethanols. Burr John G., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 751—752 (англ.)

При действии γ-лучей Co^{60} (интегральная доза $5 \cdot 10^{20}$ *эв/г*) на жидкие CH_3CH_2OD, CD_3CH_2OH, CH_3CD_2OH и CD_3CD_2OD образуется водород с различным процентным содержанием D. Величина G (H_2), равная 3,66, не зависит от замещения водорода дейтерием в группах CH_3 и OH; при замещении дейтерием атомов H в группе $-CH_2-$ выход уменьшается до 2,81, величины, близкой к выходу из CD_3CD_2OD. В масс-спектрах CH_3CH_2OD и CD_3CH_2OH пик, соответствующий отрыву атома H, в ~2 раза больше, чем пик молекулярного иона. В масс-спектре CH_3CD_2OH пик, соответствующий отрыву атома D, равен пику молекулярного иона, но пик, соответствующий отрыву атома H, весьма мал. Сделан вывод, что при радиолизе атомы H образуются из групп $-CH_2-$ и что происходящие при этом первичные процессы подобны в жидкой и в газовой фазах при давл. 10^{-5} *мм* рт. ст. И. Верещинский

60184. Окисление органических соединений молекулярным кислородом под действием ионизирующих излучений. I. Образование перекисных соединений в жидких углеводородах. Бах Н. А. II. Образование устойчивых продуктов окисления в углеводородах различного строения. Бах Н. А., Попов Н. И. Сборник работ по радиационной химии, М., Изд-во АН СССР, 1955, 145—155; 156—162

I. Исследовано образование перекисных соединений и неперекисных продуктов окисления при действии рентгеновского излучения (70—85 *кв*, 150—200 *ма*) или потока быстрых электронов (800—900 *кв*; 0,1—2 *μа* в ячейке) на углеводороды в присутствии O_2. Исходя из допущения, что кинетика окисления HJ не зависит от природы углеводородных радикалов, автор

различные типы перекисей различает по кинетике их взаимодействия с HJ и по р-ции с титановым реактивом.

II. Радиационно-хим выходы R^1OOR^2, ROOH и H_2O_2 составляют соответственно в *н*-гептане 2,2; 1,2 и 0,3, в изооктане 1,3; 0,7 и 0,3, толуоле 1,2; 0,4 и 0,2, циклогексане 0,2; 1 и 0, бензоле 0,2—0,3; 0 и 0,2—0,3. Радиационно-хим. выходы карбонильных соединений и к-т составляют соответственно в *н*-гептане 2 и 0,4, изооктане 1,2 и 0,6, циклогексане 0,6 и 0,2. В бензоле образуются фенол ($G = 0,6$) и альдегид ($G = 0,45$), но не обнаружены к-ты. *G* исследованных продуктов не зависят ни от т-ры (0,25 и 60° в случае *н*-гептана и изооктана), ни от мощности дозы ($\sim 1 \cdot 10^{16}$ *эв/мл сек*) рентгеновского излучения и потока электронов ($3 \cdot 10^{16} - 6 \cdot 10^{17}$ *эв/мл сек*). Рассмотрен возможный механизм протекающих процессов, основанный на радикальных нецепных р-циях.

И. Верещинский

60185. Восстановление рибофлавина в стабильный свободный радикал при помощи рентгеновского излучения. Суоллоу (Reduction of riboflavin to a stable free radical using X-rays. Swallow A. J.), Nature, 1955, **176**, № 4486, 793—794 (англ.)

При действии рентгеновских лучей (190 *кв*) на эвакуированный 10^{-4} *M* р-р рибофлавина (I) в 2 н. H_2SO_4, содержащей 0,5 *M* C_2H_5OH, желтая окраска р-ра переходит в красную; $G = 6,6$ при интегральной дозе 16 000 *рентген*. Исходный спектр поглощения восстанавливается при впуске воздуха. Спектр поглощения красного продукта, образующегося при действии излучения, идентичен со спектром поглощения продукта, получаемого при восстановлении I цинком. Предполагается, что образуется семихинон при действии на I радикала CH_3CHOH, возникающего из C_2H_5OH при взаимодействии с радикалами OH или H.

И. Верещинский

60186. Влияние радия, кобальта 60 и рентгеновских лучей на вязкость растворов гиалуроновой кислоты. Хейнрикс, Хюбнер, Виндемут (Der Einfluss von Radium, Kobalt^{60} und Röntgenstrahlen auf die Viscosität von Hyaluronsäurelösungen. Heinrichs Oswald, Hübner Karl August, Windemuth Wolfgang), Klin. Wochenschr., 1956, **34**, № 35-36, 978—981 (нем.)

Изучалось влияние дозы, времени облучения, т-ры, характера источника облучения и расстояния от него на вязкость р-ра гиалуроната K в H_2O. Облучение снижает вязкость гиалуроната вследствие деполимеризации.

Л. Горн

60187. Дальнейшие наблюдение по разложению твердого азида натрия при действии рентгеновских лучей. Хил (Further observations on the decomposition of solid sodium azide by X-rays. Heal H. G.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 410, 210—217 (англ.)

Исследовано действие рентгеновских лучей (44,5 *кв*, 45 *ма*) на твердый NaN_3 при т-рах от —186 до +202°. Сопоставление результатов, полученных при растворении в жидком аммиаке, водн. р-ре $HgCl_2$ и в воде облученных образцов NaN_3, показывает, что при разложении ионов N_3^- образуются N_2 и свободные электроны, но не возникают ионы N^{3-}. Характер зависимости радиационнохим. выхода разложения иона азида от т-ры свидетельствует об одновременном протекании двух процессов, один из которых слабо зависит от т-ры. Предположено, что радикалы азида N_3 образуются при прямом действии излучения и при тепловой активации экситонов.

И. Верещинский

60188. Физическая химия. Фотохимическая реакция оптической сенсибилизации с твердым катализатором. Кондзуми, Кавагути (物理化學• 固態觸媒による増感光化學反應. 小泉正夫, 川口信一,) 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 11, 8—10 (японск.)

Обзор за 1955 г.

Л. Ф.

60189. Сто лет исследований скрытого изображения. Берг (100 years of thought on the latent image. Berg W. F.), Sci. and Applicat. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 107—110 (англ.)

Исторический обзор.

А. Хейнман

60190. Фотоэлектрические свойства поверхности кристаллов. Матейец (Photoelektrische Untersuchungen an Oberflächen von Silberbromidkristallen. Matejec R.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 2, 281—285 (нем.)

Исследовано влияние различных факторов на поверхностный потенциал *V* кристаллов AgBr (заземленных через Ag-контакт) относительно Ag-пластинки. В равновесном состоянии *V* положителен ($\sim$0,9 *в*), что приписано образованию положительно заряженных опустошенных поверхностных центров захвата в результате экзоэлектронной эмиссии из нагретых кристаллов в процессе их выращивания из расплава. При освещении в основной полосе светом λ **436 *mμ* *V*** падает до $\sim$ 0,6 *в* вследствие заполнения свободных центров захвата фотоэлектронами. Свет λ 254 *mμ* увеличивает *V* в результате внешнего фотоэффекта. Прогрев при 200—300° восстанавливает исходный *V*. Адсорбция ионов Br^- уменьшает, а ионов Ag^+ увеличивает *V*. Кристаллы, обработанные парами Br_2 и обладающие дырочной проводимостью, не изменяют *V* при освещении λ 436 *mμ*, так как фотоэлектроны рекомбинируют с избыточными дырками. Адсорбция акцепторов дырок (Br^- и S^{2-}) на таком кристалле увеличивает *V* при освещении λ 436 *mμ*. Примесь ионов S^{2-}, введенная при выращивании кристалла, уменьшает рекомбинацию фотоэлектронов и сильно ускоряет падение *V* при освещении λ 436 *mμ*. В присутствии мономолекулярной пленки сенсибилизирующего красителя на поверхности AgBr освещение в области поглощения красителя не изменяет *V*, а свет λ 365—436 *mμ* действует так же, как на чистое AgBr. Свет λ 254 *mμ* сильно повышает *V* вследствие внешнего фотоэффекта из красителя. Такие же результаты получены для слоев красителя на металлич. Ag. Сделан вывод, что нормальная оптич. сенсибилизация AgBr обусловлена переносом энергии, а не переходом электронов из красителя в AgBr.

А. Хейнман

60191. Механизм сенсибилизации благородными металлами. II. Фаленс (Sur le mécanisme de la sensibilisation par les métaux nobles (II). Faelens P.), Sci. et inds photogr., 1956, **27**, № 4, 121-122 (франц.)

Водные р-ры $K_2(PtCl_4)$ или $(NH_4)_2(PdCl_6)$ добавляли к суспензии AgBr в отсутствие или в присутствии желатины (I) или поливинилового спирта (II) и проводили созревание при 25 и затем при 50°. В отсутствие I и II сенсибилизация (С) протекает почти моментально при 25°. Максим. светочувствительность *S* растет в ряду солей Pd, Pt, Au (часть I, РЖХим, 1956, 57602). В присутствии 3% I С при 25 и 50° отсутствует для Pd и Pt и весьма слаба для Au. Для достижения той же *S*, что и в отсутствие I, необходимо увеличить конц-ию Au в 10 раз. II не влияет на С. Спектральным анализом установлено присутствие металлич. Pd, Pt и Au на поверхности AgBr. Разложение водн. р-ров комплексных солей этих металлов с выделением металлов протекает при 200—400°, а в присутствии AgBr — при комнатной т-ре. Сделан вывод, что С обусловлена образованием атомов Pd, Pt и Au на поверхности AgBr, служащего катализатором. Тормозящее действие I приписано образованию комплексов с металлами.

А. Хейнман

60192. Исследование структуры серебряных центров в фотографической эмульсии. Ратнер И. М., Чибисов К. В., Каргин В. А., Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, **2**, № 1, 7—12

При помощи электронномикроскопич. и электронографич. методов установлено следующее. 1. Частицы свежеприготовленного (восстановлением Ag_2O) Ag-золя аморфны и в процессе старения золя переходят в кристаллич. состояние. 2. Ag-центры светочувствительности в AgBr-AgJ-фотоэмульсии с нормальной степенью созревания, а также центры скрытого изображения при небольших экспозициях аморфны. При больших экспозициях, вызывающих соляризацию, происходит кристаллизация частиц. 3. Центры вуали при непродолжительном созревании аморфны, а в области инверсии вуали кристаллизуются. 4. Введение в фотоэмульсию Ag-золя с кристаллич. частицами не влияет на светочувствительность и вуаль, а золь с аморфными частицами повышает светочувствительность, не изменяя вуали. Сделан вывод, что активную роль на различных стадиях фотопроцесса играют аморфные Ag-центры и что их кристаллизация сопровождается потерей каталитич. активности. А. Хейнман

60193. Исследование механизма фотографического проявления. Шмидт (Untersuchungen über den Mechanismus der photographischen Entwicklung. Schmidt Irene), Z. wiss. Photogr., 1956, **51**, № 1-6, 100—130 (нем.)

Методом непрерывного фотоэлектрич. измерения оптич. плотности в процессе проявления исследована кинетика проявления AgBr-эмульсии в проявителях различных классов в атмосфере N_2. Зависимость скорости проявления v от pH показывает, что проявляющими частицами являются 2-зарядный гидрохинонат-ион, однозарядный ион метола (**I**) и нейтр. молекула совместно с отрицательным ионом *n*-фенилендиамина (**II**). Индукционный период t_i и v для глицина (**III**) лежат между таковыми для гидрохинона (**IV**) и **I**. Продукты окисления проявляющих в-в уменьшают t_i и увеличивают v лишь в случае **IV** и пирогаллола (**V**), а в случае **I**, **II**, **III**, производных **II** и сульфокислот **I** и **IV** они уменьшают v. Адсорбция десенсибилизатора на поверхности зерен увеличивает t_i и уменьшает v. Сульфит увеличивает t_i и уменьшает v для **III**, **IV** и **V** и не влияет на t_i, но увеличивает v для остальных проявляющих в-в. А. Хейнман

60194. Соляризация — явление концентрирования и кристаллизации фотолитического Ag (свойства различных галогенидов серебра). Мудровчич (La solarisation, phénomène de concentration et de cristallisation de l'argent photolytique. (Comportement différent des divers halógénures d'argent). Mudrovčič Mate), Sci. et inds photogr., 1957, **28**, № 3, 97—101 (франц.)

На основании анализа литературных данных по соляризации сделан вывод, что нормальный проявляемый центр скрытого изображения представляет собой агрегат из *F*-центров. Соляризация обусловлена превращением агрегатов, достигших крит. размеров, в частицы Ag с характерной для массивного Ag куб. решеткой. Такие частицы уже не являются центрами хим. проявления, но могут служить центрами кристаллизации при физ. проявлении. Так как AgBr и AgCl с куб. решетками легче образуют твердые р-ры с куб. металлич. Ag, чем AgJ, имеющий гексагон. решетку, но AgJ легче соляризуется (при проявлении хим. проявителем). А. Хейнман

60195. Образование семихинона при адсорбции хинона на экспонированном AgBr. Брауэр, Лангхаммер, Штауде (Über das Auftreten von Semichinon bei der Adsorption von Chinon am belichteten Silberbromid. Brauer E., Langhammer G., Staude H.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 18, 419 (нем.)

Добавление хинона к засвеченному водн. золю AgBr увеличивает парамагнитную восприимчивость последнего. Высказано предположение, что хинон адсорбируется на скрытом изображении (агрегат *F*-центров), образуя радикал семихинон в результате частичного связывания электронов из *F*-центров. А. Хейнман

60196. Распад двуокиси углерода в радиочастотной дуге. Уайлд, Зволинский, Парлин (Decomposition of carbon dioxide in a radiofrequency arc. Wilde Kenneth A., Zwolinski Bruno J., Parlin Ransom B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1323—1329 (англ.)

Распад CO_2 изучался в электрич. Вч-дуге (1,5—6,5 *Мгц*) в струе при комнатной т-ре. Основные продукты распада — CO и O_2. Изменение расстояния между электродами, направления потока относительно дуги, поверхности сосуда и частоты тока не влияет на выход продуктов. Р-ция замедляется при увеличении скорости потока и давления и ускоряется при увеличении тока разряда. Степень превращения $(0{,}24\text{—}3{,}4) \cdot 10^{-3}$ молекул CO_2 на 1 *эв*. Обсуждаются возможные механизмы р-ции. Г. Капралова

См. также: Радиац. химия. 60129. Р-ции в электрич. разряде 60248, 60307.

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

60197. Интегральные теплоты разведения водных растворов $Na_3Fe(CN)_6$ при 25°. Ланге, Зекрест (Integrale Verdünnungswärmen wäßriger Lösungen von $Na_3Fe(CN)_6$ bei 25° C. Lange Erich, Secrest Donald), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 2, 280—281 (нем.)

В развитие предыдущих работ (РЖХим, 1957, 22461) измерены теплоты разведения V_c водн. р-ров $Na_3Fe(CN)_6$ при 25° в дифференциальном калориметре. При конц-иях $c \leqslant 5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* значения V_c отвечают ур-нию $V_c = 6300\sqrt{c}$. Теория Дебая-Гюккеля дает хорошее согласие вычисленных значений V_c с опытными в разб. р-рах. Е. Иванова

60198. Интерпретация данных по зависящей от концентрации свободной диффузии в двухкомпонентной системе. Гостинг, Фудзита (Interpretation of data for concentration-dependent free diffusion in two-component systems. Gosting Louis J., Fujita Hiroshi), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1359—1366 (англ.)

Получено решение 2-го ур-ния Фика для одномерной диффузии в 2-компонентной системе для случая когда коэф. диффузии D зависит от конц-ии C. D представлен в форме разложения в ряд Тейлора около средней конц-ии $\overline{C} = (C_A + C_B)/2$, где C_A и C_B — начальные конц-ии р-ров А и В. Принимая во внимание зависимость показателя преломления от C, можно получить ур-ния для приведенного отношения высота—площадь $\mathbf{D}_A$ и приведенного 2-го момента $\mathbf{D}_{2m}$ кривых градиента показателя преломления. Показано, что $\mathbf{D}_A$ и $\mathbf{D}_{2m}$ линейно зависят от $(\Delta C)^2$, где $\Delta C = C_B - C_A$. Экстраполяция к $\Delta C \to 0$ дает величины D при конц-ии $\overline{C}$, наклон же этих прямых связан определенным образом с концентрационной зависимостью D. На основе развитых соотношений предложено 2 метода определения

$D = f(C)$ по данным относительно D_A или D_{2m}. Проведено эксперим. изучение одного из полученных теоретич. соотношений на системе *n*-бутанол — вода с помощью диффузиометра Гуи и подтверждена линейная зависимость D_A от $(\Delta C)^2$ при $\bar{C} = \text{const}$. Вычисленный на основе данной теории и литературных данных (РЖХим 1955, 266) наклон прямой соответствует найденному экспериментально. А. Попов

60199. **Теоретическая интерпретация температурно-вязкостного уравнения Слотте в связи с явлением застекловывания. Белеградек** (Theoretical interpretation of the temperature-viscosity equation of slotte in connection with vitrification. Bělehrádek Jan), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 2, 165—168 (англ.)

В ур-нии Слотте (Slotte K. F., Beibl. Ann. Physik, 1892, **16**, 182) $\eta = C/(a+t)^n$, a имеет смысл т-ры (с обратным знаком), при которой $\eta_t = \infty$, что соответствует аморфному затвердеванию переохлажденной жидкости. Величина a, определенная путем подбора такого значения, при котором графики $\lg\eta_t = f[\lg(a+t)]$, построенные по литературным данным, становятся линейными, изменяется для ряда жидкостей в пределах 100—200. Для воды $a = 43 - 46$, что близко совпадает с значениями, полученными из температурной зависимости диффузии и электропроводности в водн. р-рах. При нагревании переохлажд. стеклообразного р-ра сахара кристаллизация наступает вследствие снижения вязкости при —31,4°, тогда как a для этого р-ра было найдено равным 42. Ур-ние Слотте рекомендуется в дополнение к ур-нию Аррениуса и Андраде. Б. Шахкельдян

60200. **Исследование избирательной сольватации с помощью измерения скоростей звука и сжимаемостей. Барановский, Якоб, Сарновский** (Untersuchung der auswählenden Solvatation mit Hilfe von Schallgeschwindigkeits- und Kompressibilitätsmessungen. Baranowski B., Jacob H. P., Sarnowski M.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 2, 30—31 (нем.)

Оптическим методом (вторичная интерференция) измерены скорости v ультразвука (частота 2,4 *Мгц*) и плотности σ (пикнометрически) при 25° в водн. р-рах, содержащих одновременно $CaCl_2$ (I) и мочевину (II) в разных соотношениях. Рассчитаны адиабатич. сжимаемости ϰ р-ров. При добавке **II** к 20%-ному р-ру **I** v возрастает и ϰ уменьшается. При добавке **II** к 35 и 40%-ным р-рам **I** v уменьшается и проходит через минимум, ϰ возрастает и проходит через максимум. Положение экстремумов зависит от исходной конц-ии **I**. Изменения v и ϰ объясняются изменением сольватации ионов и молекул. Появление экстремумов обусловлено насыщением сольватных оболочек. Указана важность подобных измерений для изучения избирательной сольватации. Б. Кудрявцев

60201. **Скорость ультразвука в растворах органических соединений. Лал, Шарма** (Ultrassonic velocity in organic solutions. Lal K. C., Sharma P. N.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 3-4, 231—237 (англ.)

Оптическим методом измерены скорости звука (v, *м/сек*) в р-рах разной конц-ии бензойной к-ты в этиловом, пропиловом, бутиловом и амиловом спиртах при 18° и вычислены мол. скорости звука ($R = v^{1/3} M/d$; M — мол. вес, d — плотность). При выражении состава р-ра в молярных долях R — аддитивная функция состава. Рассчитанные по правилу аддитивности на основании данных для различных р-ров величины R для бензойной к-ты приблизительно совпадают между собой (~1527); инкремент R, соответствующий CH_2-группе, равен —187. Б. Кудрявцев

60202. **Замечание об аддитивности адиабатической сжимаемости в бинарных жидких смесях. II. Ротхардт** (Bemerkungen über die additive Zusammensetzung der adiabatischen Kompressibilität in binären Flüssigkeitsgemischen. II. Rothhardt Ludwig), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 3-4, 299—301 (нем.)

Рассматривается с термодинамич. точки зрения вопрос о расчете скорости звука (u_g) в смеси на основании данных о составе смеси и о скоростях звука (u_1, u_2) в ее компонентах. Для идеальной смеси делается вывод об аддитивности (при выражении состава смеси в объемных долях) адиабатич. сжимаемости по отношению к сжимаемостям компонентов. Для расчета скорости звука в смеси предлагается использовать линейную интерполяционную ф-лу $u_g = wu_2 + (1-w)u_1$, в которой w — весовая доля 2-го компонента. Часть I см. РЖХим, 1957, 11119. Б. Кудрявцев

60203. **Влияние растворенного воздуха на измерения оптической плотности водных растворов. Хейдт, Экстром** (Influence of dissolved air on optical density measurement of water solutions. Heidt Lawrence J., Ekstrom Lincoln), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1260—1261 (англ.)

При измерениях оптич. плотности D водн. р-ров обнаружено сильное поглощение света (ПС) в области 2000А, обусловленное атмосферным кислородом, растворимым в р-рах. Если O_2 выдувать из р-ра, пробулькивая через него He, H_2 или CO_2, то ПС уменьшается. Влияние растворенного O_2 на D зависит от длины волны света, т-ры, состава р-ра и парц. давления O_2 над р-ром. Подобный эффект наблюдался другими авторами в случае органич. р-рителей (РЖХим, 1953, 2755; 1956, 57308, 57309). Сильное взаимодействие между O_2 и H_2O, обусловливающее наблюдаемое ПС, авторы объясняют образованием водородной связи нового типа между мол. O_2 и атомами H р-рителя ПС эквивалентным кол-вом газообразного O_2 пренебрежимо мало. А. Попов

60204. **К теории электроосмоса в одиночном капилляре с электролитом. Недзвецкий А. В.,** Тр. Куйбышевск. инж.-строит. ин-т, 1957, вып. 4, 173—175

При электроосмосе в капилляре избыточное электроосмотич. давление ΔP для электролита по сравнению с диэлектриком может быть рассчитано по выведенной автором ф-ле $\Delta P = 8\eta V(U^+ - U^-)/r^2$, где η — вязкость, V — напряжение, U^+ и U^- — подвижности ионов и r — радиус капилляра. Б. Шахкельдян

60205. **Влияние pH на спектры производных гидрохинона в водных растворах. Штауде, Тёйпель** (Der Einfluß des pH-Wertes auf die Spektren von Hydrochinonderivaten in wäßriger Lösung. Staude H., Teupel M.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 1, 181—187 (нем.)

По спектрофотометрич. измерениям при разных значениях pH найдены константы диссоциации гидрохинона, 4-метоксифенола, бромгидрохинона, 2-бром-4-метоксифенола, 3-бром-4-метоксифенола, хлоргидрохинона, метилгидрохинона, 2-метил-4-метоксифенола, 3-метил-4-метоксифенола, аминогидрохинона, 2-амино-4-метоксифенола, 3-бром-4-метоксифенола, хлоргидрооксифенола и 3-нитро-4-метоксифенола. Вычислены значения ΔH и ΔS для соответствующих р-ций диссоциации. Установлено, что минимум экстинкции в определенной области pH (РЖХим, 1956, 57227) наблюдается у всех изучавшихся производных гидрохинона, кроме аминопроизводного. Построены кривые

светопоглощения исследованных в-в и продуктов их диссоциации и показано, что уменьшение экстинкции при увеличении pH можно количественно объяснить тем, что 1-я ступень диссоциации гидрохинона и его производных сопровождается более сильным смещением максимума поглощения в сторону длинных волн, чем 2-я ступень диссоциации. В. Рабинович

60206. **Обменная диффузия ионов одинаковой подвижности. Лонгсуэрт** (Exchange diffusion of ions of similar mobility. Longsworth L. G.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 2, 244—248 (англ.)

Так как коэф. диффузии ионов Cl^- и J^- в водн. р-ре при бесконечном разбавлении отличаются лишь на 0,7%, возможно моделирование самодиффузии этих ионов с помощью обменной диффузии на границе водн. р-ров равной конц-ии солей KCl и KJ, NaCl и NaJ. Интерференционным методом были измерены коэф. диффузии при конц-иях 0,01—1 *моль/л*. Полученные данные качественно согласуются с теорией Онзагера. Обсуждаются возможные причины наблюдаемого перекоса границы. А. Попов

60207. **Эффекты релаксации в смеси сильных электролитов. Онзагер, Ким Сун Кюн** (The relaxation effects in mixed strong electrolytes. Onsager Lars, Kim Shoon Kyung), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 2, 215—229 (англ.)

Дано приложение метода матриц к решению ур-ний Онзагера — Фьюосса (Onsager L., Fuoss R. M., J. Phys. Chem., 1932, 36, 2689). Особое внимание уделено влиянию релаксации на проводимость и функциям рассеяния проводимости и диффузии. Получено интегральное представление сил, возникающих из-за асимметрии ионных атмосфер, и доказано, что у матрицы, описывающей влияние релаксации на функцию рассеяния, все диагональные элементы положительны, а прочие — отрицательны. Использование матриц сильно упрощает расчеты систем, содержащих произвольное число разных ионов. Вычислено влияние деформации ионной атмосферы на вязкость р-ра электролита. А. Попов

60208. **Применение величин коэффициентов активности к соотношению между кинетикой и функцией кислотности. Дено, Периццоло** (The application of activity coefficient data to the relations between kinetics and acidity functions. Deno N. C., Perizzolo Carl), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1345—1348 (англ.)

Скорость р-ции, у которой переходное состояние включает компоненты A_1, A_2... и протон H^+, выражается ур-нием Бренстеда $dc_{A_1}/dt = c_{A_1} c_{A_2} [k(f_{A_1} f_{A_2} \cdots / f^*) a_{H^+}]$, где выражение, заключенное в скобки, может быть названо эксперим. константой скорости $k_{(эксп)}$. Сочетая это выражение с известным ур-нием для кислотности H_0 и дифференцируя по проценту H_2SO_4, авторы получают соотношение $d(\lg k_{эксп})/d\% H_2SO_4 = -dH_0/d\% H_2SO_4 + d \lg (f_{A_1} f_{A_2} \cdots f_{BH^+} f_B) f^*/d\% H_2SO_4$. Аналогичное выражение получается и для функции C_0. Определены коэф. активности для ряда нейтр. молекул и ионов как функции конц-ии H_2SO_4. Величины f большинства соединений были определены путем измерения их растворимости в H_2SO_4 при 25 ± 0,1°. Использованы данные других авторов по растворимости ряда в-в для вычисления значений $d \lg f/d\% H_2SO_4$. Установлено, что эта величина для многих органич. молекул не зависит в заметной степени от их размера и природы функциональных групп. А. Гельбштейн

60209. **Спектрофотометрическое определение константы диссоциации перекиси водорода. Мухаммад, Рао** (Spectrophotometric determination of the dissociation constant of hydrogen peroxide. Muhammad S. S., Rao T. Navaneeth), J. Chem. Soc., 1957, March, 1077—1078 (англ.)

Исследованы спектры поглощения водн. р-ров H_2O_2 в УФ-области в интервале pH 4,44—13,00 при 30 ± 0,5°. По графику зависимости оптич. плотности р-ров от pH при экстраполяции к нулевой ионной силе р-ра найдена константа диссоциации H_2O_2 $K = (2{,}63 \pm 0{,}12) \cdot 10^{-12}$, в хорошем согласии с величиной, найденной по измерениям э. д. с. $(2{,}82 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-12}$ (Evans, Uri, Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 244). В. Рабинович

60210. **Исследования окисления аминооксибензолов. Сообщение 1. Определение констант диссоциации и последовательности отщепления протонов аминооксибензолов по их спектрам поглощения. Эггерс, Поссе, Шейбе** (Untersuchungen über die Oxydation von Amino-Oxybenzolen. 1. Mitteilung: Bestimmung der Dissoziationskonstanten und der Reihenfolge der Protonenabspaltung von Amino-Oxybenzolen aus ihren Absorptionsspektren. Eggers J., Posse R., Scheibe G.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 9, 731—743 (нем.)

Механизм окисления аминофенолов и аминорезорцинов изучен путем определения значений pK и последовательности отщепления протонов по изменению светопоглощения указанных соединений при $T = \mathrm{const}$ в зависимости от pH. Последовательность отщепления протонов определялась по методу сравнения спектров отдельных ионных форм на основе следующего правила: в-ва, отличающиеся одно от другого только числом $NH_3^{(+)}$-групп, имеют сходные спектры. Измерение кривых абсорбции весьма легко окисляющихся в-в было возможно благодаря прибору, обеспечивающему быстрое приготовление р-ров и наполнение кювет без доступа кислорода. С. Свердлов

60211. **Экспериментальное исследование процессов растворения. Часть 1. Доказательство димеризации нитрометана в четыреххлористом углероде и в циклогексане. Мейн, Мейн, Гобл** (Experimental studies of solution processes. Part 1. Evidence of the dimerization of nitromethane in carbon tetrachloride and in cyclohexane. Maine P. A. D, de, Maine M. M. de, Goble A. G.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 4, 427—432 (англ.)

При 18 + 1° исследованы УФ-спектры поглощения (СП) нитрометана (I) в CCl_4 (II) и в циклогексане (III). Предложен метод разложения наблюдаемых СП на СП мономера и димера I. Константа равновесия р-ции димеризации $2CH_3NO_2 \rightleftarrows (CH_3NO_2)$ в р-рах II и III при 18° найдена равной 110 ± 5 *л/моль*; отсюда следует, что I, растворенный в II или в III, находится почти полностью в форме димера. Это подтверждается данными авторов, согласно которым конц. р-ры I в II в отличие от разб. р-ров в II и в III подчиняются закону Бера. Обсужден вопрос о природе межмолекулярных сил, действие которых приводит к димеризации I. Полученные результаты хорошо согласуются с представлением о том, что в кристаллич. решетке I основной структурной единицей является димер I. В. Рабинович

60212. **Кондуктометрическое изучение кислотно-основного взаимодействия в неводных средах. Брайант, Уордроп** (A conductimetric study of acid — base interactions in non-aqueous media. Bryant P. J. R., Wardrop A. W. H.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 895—906 (англ.)

Проведено кондуктометрич. титрование р-ров к-т CCl_3COOH (I), $CHCl_2COOH$ (II), $CH_2ClCOOH$ (III), CH_3COOH (IV), 3,5-динитробензойной (V), 3,5-динитрофенола (VI), 2,6-динитрофенола (VII), *м*-нитрофенола (VIII), *о*-нитрофенола (IX), пикриновой к-ты (X) в ацетоне триэтиламином и р-ров X в ацетоне пиридином, II в этаноле — триэтиламином. Кривые титро-

вания бывают двух типов: 1) кривые с максимумом электропроводности ЭП перед точкой эквивалентности (**I**, **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI** — в ацетоне), не всегда дающие четкий излом вблизи эквивалентной точки; 2) кривые без предварительного максимума, но с регулярным ростом ЭП до эквивалентной точки и изменением хода кривой после нее (**VII**, **VIII**, **IX**, **X** — в ацетоне, **II**, **V** — в этаноле). Высказаны предположения, что предварительный максимум вызван образованием комплексных ионов, ионных двойников и высших агрегатов. Отсутствие максимума в ацетоне (2-й тип кривых) связано с возможностью образования Н- связей между к-той и ее анионом (А... НА) (образование кислых солей). Такое взаимодействие особенно сильно в р-рителях, где к-ты существуют в виде мономеров. Е. Иванова

60213. Кондуктометрические исследования в кетонах-растворителях. Часть III. Йодиды и салицилаты щелочных металлов в этил-метил-кетоне и ацетофеноне. Хьюз (Conductimetric studies in ketonic solvents. Part III. Alkali iodides and salicylates in ethyl methyl ketone and acetophenone. Hughes S. R. C.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 634—638 (англ.)

Исследовалась электропроводность р-ров йодидов и салицилатов Li, Na, K в этил-метил-кетоне (сухом и влажном) и ацетофеноне при 25°. Результаты измерений обрабатывались по Бьерруму, Фуоссу и Краусу (Wooster J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 377; 1938, **60**, 1609) с целью получения значений предельной эквивалентной электропроводности (λ_0), константы диссоциации (*K*) и расстояния наименьшего сближения ионов (*a*). Параметры *a* по Бьерруму для йодидов в ацетоне и этилметилкетоне дают ряд, совпадающий с рядом кристаллографич. радиусов *r*. Принято допущение о десольватации катионов при электростатич. ассоциации йодидов в этих р-рителях. Для салицилатов Li, Na и K величина *K* значительно меньше, чем для йодидов, что позволяет предполагать образование ионных тройников. Константа ионной ассоциации салицилатов в этилметилкетоне быстро падает ($K > Na > Li$) в отличие от йодидов. Однако параметр Бьеррума *a* салицилатов совпадает с рядом катионов и почти не зависит от содержания воды в кетоне-р-рителе. Допускается значительная десольватация катионов при электростатич. ассоциации салицилатов. Параметры образования тройников поддаются оценке с трудом вследствие неопределенности значения λ_0. Часть II см. РЖХим, 1957, 3940. Е. Иванова

60214. Каталитическое разложение нитрамида в смесях вода-диоксан под влиянием ацетатного иона. Войпио (Nitramidin katalyyttinen hajoaminen asetaattiionin vaikutuksesta vesi-dioksaaniseoksissa. Voipio Aarno), Suomen kem., 1957, **30**, № 3, A72—A73 (финск.)

Сообщаются результаты исследования кинетики каталитич. разложения нитрамида под влиянием ацетат-иона в смесях вода-диоксан при содержаниях диоксана в интервале 0—95,2 вес.%. Конц-ия ацетат-иона равнялась 0,0013 и 0,00065 *M*. Т-ра в отдельных опытах равнялась 14; 20; 30; 40 и 50°. Для отдельных вариантов опыта приводится константа скорости каталитич. р-ции. Приводятся параметры *E* и *A* ур-ния Аррениуса $k = A \exp(-E/RT)$. Данные представлены в таблице. Выводы не приводятся. М. Тойкка

60215. Жидкий аммиак как растворитель. Берч (Liquid ammonia as a solvent. Birch A. J.), J. Roy. Inst. Chem., 1957, **81**, Febr., 100—105 (англ.)

Обзор по химии металло-аммиачных р-ров. В. Анохин

60216. Поведение некоторых азотистых соединений в серной кислоте. О'Брайен, Ниман (The behavior of several nitrogenous compounds in sulfuric acid. O'Brien Joseph L., Niemann Carl), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1386—1389 (англ.)

Продолжены работы по криоскопич. определению факторов Вант-Гоффа (*i*) различных азотсодержащих органич. соединений в H_2SO_4 (O'Brien J. L., Niemann C., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4264). В случаях бензамида (*i*(средн.) = 2,0), глицинамида (2,7), трихлорацетамида (2,0), бензоилглицинамида (2,9), бензолсульфамида (2,0) и фталимида (1,9) обнаружено увеличение *i* с повышением конц-ии растворенного в-ва; в случае имида *o*-сульфобензойной к-ты (1,8) *i* не зависит от его конц-ии, а *i* терефталевой к-ты (2,2) понижается с повышением ее конц-ии. *i* кристаллич. сульфата этилендиамина, используемого в качестве стандарта для криоскопич. определений, увеличивается при старении р-ра. *i* *dl*-фенилаланина (~4,0) свидетельствует о его интенсивном сульфировании в условиях криоскопич. измерений. Бензгидразид в 96%-ной H_2SO_4 при 25° превращается в смесь бензойной к-ты и дибензгидразида, а при 100° — в 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол. Полученные данные, наряду с литературными, используются для сравнения влияния различных групп на основные свойства и на характер ионизации органич. соединений в р-рах H_2SO_4. Б. Каплан

60217. Молекулярный вес инсулина в вододиоксановых растворах. Фредерик (The molecular weight of insulin in dioxane — water solutions. Fredericq Eugene), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 599—601 (англ.)

Молекулярный вес *M* инсулина (**I**) в смесях диоксана (**II**) и воды определялся путем измерений констант седиментации *s* и диффузии *D*, вязкости и парц. уд. объема *V*. Уменьшение диэлектрич. постоянной (по сравнению с чистой водой) и усиление взаимодействия с р-рителем за счет гидрофобных звеньев способствует диссоциации **I** в этих смесях на основные структурные единицы с $M = 6000$. В 20%-ном р-ре **II** в 0,1 н. фосфатном буфере при pH 2,9, 3,5 и 4,0 $S = 1{,}05$, 1,2 и 1,5 ед. Сведберга (в воде при тех же условиях $S = 1{,}4$, 1,9 и 2,8), что свидетельствует о значительной ассоциации **I**. Значение $S = 1{,}05$ соответствует $D \approx 14 \cdot 10$ *см²/сек*, что в комбинации с $V = 0{,}735$ дает $M = 7000$. В 40%-ном р-ре **II** $S = 0{,}95$ и $M = 6000$. Инкремент вязкости при этом возрастает по сравнению с 20%-ным р-ром с $4 \pm 0{,}2$ и $4{,}5 \pm 0{,}1$, что свидетельствует об увеличении сольватации или асимметрии молекул **I** за счет усиления взаимодействия с р-рителем. С. Френкель

60218 Д. Сравнительное изучение упругих и эластических свойств водных растворов глицерина, сахарозы и ксилита. Хайленко Л. В. Автореф. дисс. канд. хим. н. Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР, Киев, 1957

См. также: Термодинамика р-ров 60089, 60106, 60107. Структура и исслед. состояния в-в в р-рах 60255, 60314, 60988, 60990. Р-ры электролитов 59929, 60045, 60276. Расплавы 60099, 60223, 60246

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин*, *В. В. Лосев*

60219. Цепная электропроводность сольватированного протона в смесях вода-перекись водорода. Шанли, Рот, Николс, Килпатрик (Chain conductance of the solvated proton in water-hydrogen peroxide. Shanley Edward S., Roth E. M., Nichols George M., Kilpatrick Martin), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 20, 5190—5193 (англ.)

При 25° с помощью ячейки с Sn-электродами измерена электропроводность р-ров $HClO_4$, $KClO_4$, H_2SO_4, K_2SO_4, KOH (0,05—0,3 *M*) в смесях H_2O-H_2O_2. Λ_0 (в *ом*$^{-1}$ *см*^{2}) для смесей, содержащих H_2O 0, 25, 50, 75 и 99%, соответственно равны: для $HClO_4$ 417; 276; 177; 118; 90; для $KClO_4$ 138; 121; 105; 96; 94; для H_2SO_4 426; 282; 188; 127; 46; для K_2SO_4 152; 133; 118; 111; 111; для KOH (C = 0,0006 *M*) 213,5; 110,5; 113,8; 126,3; 173,5. Из факта уменьшения Λ_0 с возрастанием конц-ии H_2O_2 в смеси авторы делают вывод, что по мере увеличения содержания H_2O_2 в смесях уменьшаются подвижности ионов H^+ и OH^- и что подвижность протона, сольватированного H_2O_2, меньше подвижности сольватированного иона K^+ (РЖХим, 1957, 44165). Высокие величины Λ для KOH в смесях с большими конц-иями H_2O_2 авторы объясняют тем, что ионы HO_2^-, образующиеся из H_2O_2 в щел. р-рах, обладают более высокой подвижностью, чем ионы OH^-. Н. Хомутов

60220. Электропроводность титанистых шлаков. Лепинских Б. М., Есин О. А., Шаврин С. В., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 12, 1813—1821

Измерялась электропроводность (ϰ) жидких титанатов Na, Mn, Fe при 900—1480°. Для шлаков Na_2O-TiO_2 при 1200° ϰ падает от 2,54 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 23,5 мол.% TiO_2 до 0,74 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 66,2% TiO_2. В расплавах $Fe-TiO_2$ при 1450° ϰ уменьшается от 15,1 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 11,9% TiO_2 до 1,6 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 59,6% TiO_2 и в системе $MnO-TiO_2$—от 4,8 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 40,4% TiO_2 до 1,7 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 66% TiO_2 (при 1450°). На изотермах ϰ обнаружены изломы, отвечающие составам конгруэнтно плавящихся соединений $FeTiO_3$ и Fe_2TiO_4. В системе MnO — TiO_2 на кривой энергии активации имеется максимум вблизи соединения $MnTiO_3$. Энергии активации определялись из коэф. наклона кривых [lg ϰ, (1/*T*)]. Б. Лепинских

60221. Зависимость показаний стеклянного электрода от pH. Цуцуи, Нисигори (ガラス電極の pH 應答について・筒井清二, 錦織經太郎), 電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1954, **18**, № 5, 336—338, 394 (японск.; рез. англ.)

Показано, что время *t*, необходимое для достижения постоянного значения pH стеклянным электродом из Li- и Na-стекла в кислых и щел. р-рах, одинаково, однако Li-стекло показывает завышенные pH по сравнению с равновесными, тогда как Na-стекло достигает равновесия в соответствии с теоретически ожидаемыми закономерностями. *t* возрастает с увеличением скорости протекания жидкости. Для щел. р-ров *t* больше, чем для кислых. С. Жданов

60222. Измерения э. д. с. гальванических элементов в системе медь — серебро. Эдуардс, Даунинг, Кубиччотти (Galvanic cell measurements in the copper-silver system. Edwards Russell K., Downing James H., Cubicciotti Daniel), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 2, 255—256 (англ.)

Измерялись э. д. с. гальванич. элементов + Cu (жидк.) | KCl + CuCl | Cu, Ag (жидк.) — и + Cu (жидк.) | | B_2O_3 + стекло + Cu_2O | Cu, Ag (жидк.) — при 1428 °K. Описано 4 типа конструкций ячеек. Характер зависимости активности Cu от содержания Ag в расплавах Cu + Ag указывает на положительные отклонения этих расплавов от идеального поведения (РЖХим, 1957, 18462). Б. Лепинских

60223. Потенциометрическое исследование расплавленных систем, состоящих из галогенидов серебра и галогенидов натрия. Колотий А. А., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 508—514 (рез. англ.)

Измерены э. д. с. концентрационных элементов с переносом Ag | AgHal (c_x) — NaHal ‖ AgHal | Ag для AgCl (830—870°) и AgBr (780—830°) и элемента без переноса (690—730°) Ag | AgJ (c_x) — NaJ ‖ NaJ | стекло | Sn—Na | стекло | NaJ ‖ AgJ | Ag. Температурные коэф. э. д. с. концентрационных цепей для AgCl и AgBr больше нуля, а для AgJ наблюдается изменение знака температурного коэф. при конц-ии AgJ 0,33—0,45 *M*. Зависимость э. д. с. от lg(1/N_1) (N_1 — мол. доля AgHal) для AgCl и AgBr имеет линейный характер, а для AgJ наблюдается излом в интервале N_1 0,2—0,45 *M*. Рассчитаны мол. активности AgHal в расплавах. Найдено, что активности AgHal больше мол. долей, а следовательно, коэф. активностей больше 1. Высказано предположение, что в системах AgBr — NaBr и AgCl — NaCl при разбавлении происходит диссоциация автокомплексов и простых молекул галогенидов серебра. В системе AgJ — NaJ, очевидно, имеет место хим. взаимодействие. А. Колотий

60224. Равновесные потенциалы окисноугольных электродов бериллия в расплавленных хлоридах. Смирнов М. В., Волченкова З. С., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 2, 417—421

Измерялась э. д. с. ячейки с хлорным и окисноугольными электродами Be в расплавленной эквимольной смеси NaCl и KCl, содержащей 0,064—7,35 вес.% $BeCl_2$, при 700—900°. Зависимость э. д. с. от т-ры и конц-ии ионов Be^{2+} описывается эмпирич. ур-нием $\varepsilon = -0{,}044+6{,}25\cdot10^{-4}\,T - 0{,}992\cdot10^{-4}\,T\,\lg[Be^{2+}][Cl^-]^2 - 0{,}992\cdot10^{-4}\,T\,\lg f_{Be^{2+}}\cdot f^2_{Cl^-}$, где $[Be^{2+}]$ и $[Cl^-]$ — мольные доли, а $f_{Be^{2+}}$ и f_{Cl^-} — коэф. активностей ионов Be^{2+} и Cl^- в расплаве. Изменение изобарного потенциала при переходе от чистого жидкого $BeCl_2$ к его разб. р-рам выражается ф-лой ΔZ (смеш.) = (22 400—39,53 *T*) *кал/моль* $BeCl_2$. Б. Лепинских

60225. Многослойные мембранные электроды. Грегор, Суонхорн (Multilayer membrane electrodes. Gregor Harry P., Schonhorn Harold), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1507—1508 (англ.)

Мембрана из 100 монослоев стеарата Ba получена путем соединения половин расщепленной на две части стеклянной пластинки, на которую нанесена пленка стеарата. Мембранные потенциалы в р-рах $BaCl_2$ близки к рассчитанным. Электрод обратим по отношению к иону Ba^{2+} даже в присутствии больших конц-ий Na^+. Почти идеальная селективность мембранного электрода связывается с его высокоориентированным состоянием. Перенос ионов в направлении, перпендикулярном оси ориентации, происходит не через поры, а путем обмена соседних ионов. Уд. сопротивление мембраны $1{,}9\cdot10^4$ *ом см*. Л. Кришталик

60226. Исследование адсорбции алифатических спиртов. II. Адсорбция на твердых электродах. Хейфец В. Л., Красиков Б. С., Сысоева В. В., Гусева И. В., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 4, 127—133 (рез. англ.)

Путем измерения емкости *C* в переменном токе изучались адсорбционные свойства нормальных алифатич. спиртов (С) на Cu-электроде и их влияние на перенапряжение (η) водорода в 0,02—2,0 н. H_2SO_4. Характер кривых (*c*, φ) свидетельствует о неполноте десорбции амилового С с электрода при отрицательных φ (РЖХим, 1954, 35687, 35688). Показано, что этиловый С снижает η в 2,0 н. H_2SO_4, остальные С повышают η. С уменьшением конц-ии добавок этилового и пропилового С происходит монотонное изменение смещения η (Δη) в 2,0 н. H_2SO_4 и, судя по отсутствию сдвига минимума кривой (*C*, φ), не наблюдается сдвиг ψ_1-потенциала в 0,02 н. H_2SO_4. Уменьшение конц-ии добавки С с более длинной углеродной цепью приводит к немонотонному изменению Δη, причем значения Δη близки к значениям $\Delta\psi_1$, наблюдаемым в 0,02 н. H_2SO_4 в присутствии тех же добавок; в случае очень малых добавок η плавно снижается. Сделан вывод, что низкоатомные С образуют на твердой поверхности

монослои, а высокоатомные — полислои незаконченной структуры, в результате чего наблюдается немонотонность ряда характеристик. Для малых конц-ий С наблюдалась зависимость $\Delta\eta$ от конц-ии С, аналогичная правилу Траубе. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 37277. И. Киселева

60227. **Анодное поведение меди в водных растворах. Ройер, Клейнберг, Дейвидсон** (The anodic behaviour of copper in aqueous solutions. Royer Donald J., Kleinberg Jacob, Davidson Arthur W.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 2, 115—127 (англ.)

Методом определения среднего начального значения валентности V_i, с которой металл переходит в р-р при анодной поляризации (РЖХим, 1955, 3512; 1956, 74526, 74527), изучено влияние на V_i (при анодном растворении меди) природы и конц-ии р-ра (NaCl, NaBr, $Na_2S_2O_3$ и др., смеси NaCl + Na_2SO_4, NaCN + Na_2SO_4), плотности тока i (до 0,2 *а/см²*) и т-ры. Показано, что значения V_i при постоянных i и т-ре при более высоких конц-иях NaCl, NaBr, NaCN, $Na_2S_2O_3$ (соответственно $>$ $>1,4$; 4,0; 0,73; 1,0 мол.%) равны ~ 1. При снижении конц-ии р-ра V_i растет либо непрерывно (NaCN, $Na_2S_2O_3$), либо с задержкой при $V_i \sim 1,5$ (NaCl, NaBr). В р-рах Na_2SO_4 и $NaNO_3$ при обычной температуре V_i не зависит от конц-ии и близко к 2. При повышении т-ры от 25 до 98° в р-рах $NaNO_3$ и Na_2SO_4 наблюдается снижение V_i от 2 до 1,6 и 1,5 соответственно, в р-ре $NaClO_3V_i$ снижается от 1,6 до 1; при этом в анолите обнаруживаются продукты восстановления (соответственно NO_2^-, SO_2, Cl^-). По мнению авторов, первичной электродной р-цией является образование Cu^+. Отдача ионом Cu^+ второго электрона электроду может быть заторможена либо образованием достаточно стабильных комплексов Cu^+ (с ионами Cl^-, CN^-, $S_2O_3^{2-}$), либо окислением Cu^+ в р-ре, напр. ионами NO_3^-, SO_4^{2-}, ClO_3^-, причем их окислительная способность возрастает с т-рой. Д. Кокоулина

60228. **К анодному поведению цинка в растворах едкого натра. Ландсберг** (Zum anodischen Verhalten des Zinks in Natronlauge. Landsberg Rolf), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 3-4, 291—298 (нем.)

Осциллографически изучалось изменение потенциала во времени при анодной поляризации Zn-электрода при постоянной плотности тока J в р-рах NaOH (0,25—6 н.) и определялось время пассивации t. Zn-электрод предварительно восстанавливался в атмосфере H_2 в тлеющем разряде. Зависимость t от J выражается ур-нием $(J - J_0)\sqrt{t} = B$, где и J_0 и B — константы, не зависящие от скорости перемешивания р-ра, причем J_0 возрастает с увеличением конц-ии NaOH и уменьшается в присутствии избытка NaCl. Показано, что t уменьшается, если его изменять после предварительной анодной поляризации Zn и последующего перерыва тока (t тем меньше, чем меньше перерыв тока). Путем применения ур-ния Санда к эксперим. данным для разб. р-ров NaOH показано, что в анодном процессе участвует только $^1/_3$—$^1/_4$ часть поверхности электрода. Т. Попова

60229. **Природа пассивирующих пленок на алюминии на основании изучения поведения Al-электрода и изучения его анодной поляризации. Риад-Турки, Хайри, Камал-Хуссейн** (Nature du film de passivation de l'aluminium, d'après l'étude du comportement d'une électrode de ce métal et d'après l'étude de la polarisation anodique. Riad Tourky A., Khairy E. M., Kamal Hussein M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 5, 433—439 (франц.)

Исследованы стационарные потенциалы (E) и сняты осциллографич. методом анодные кривые заряжения Al-электрода в буферных р-рах, первоначально не содержавших Al-ионов, в интервале pH 1—12 при 30°. При pH 5—8 Al покрыт окисной пленкой (ОП) и ведет себя как кислородный электрод. При pH < 4 E соответствует электроду Al/Al^{3+}, при pH > 8 — электроду Al/AlO_2^-. Стабильность ОП на Al в небуферных р-рах зависит не только от pH, но и от природы анионов, уменьшаясь в ряду SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-. Al можно анодно запассивировать в 1 н. H_2SO_4, но нельзя запассивировать при конц-ии HCl $> 10^{-3}$ н. Потенциал выделения O_2 (E_k) на Al зависит от природы ОП и соответствует ~ 1 *в*, если ОП образована при анодной поляризации на предварительно активированном Al. На ОП, образованной заранее, E_k может достигать $+2,5$ *в*, что авторы связывают с замедленным протеканием р-ции $2\ OH^- \rightarrow H_2O + O + e$. И. Зайденман

60230. **Электрокристаллизация висмута из хлорнокислого электролита. Лошкарев М. А., Дубяго Е. И.**, Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-т, 1956, вып. 5, 186—200

Установлено, что процесс электрокристаллизации Bi сопровождается значительной хим. поляризацией (до 100 *мв* и более), резко возрастающей с понижением т-ры от 90 до 0° и зависящей от конц-ии ионов Bi^{3+} (0,125—2 н.), кислотности электролита (0,5—5 н. $HClO_4$) и отчасти от гидродинамич. режима. Поляризация связана, в основном, с медленностью протекания стадии разряда и кристаллизации. Полученные катодные отложения Bi обладали приемлемой для рафинирования, но несколько грубокристаллич. структурой. Установлено, что введение в электролит β-нафтола, дисульформина, таннина, альбумина и некоторых других мол. в-в, как правило, увеличивает катодную поляризацию и приводит к резкому улучшению структуры катодных отложений. Электролит, содержащий от 35 до 70 *г/л* Bi в виде $Bi(ClO_4)_3$ и 150 *г/л* $HClO_4$ и указанные добавки, рекомендуется для катодного осаждения Bi в технич. целях, причем при интенсивном перемешивании возможно применение высоких i (до 60 *а/дм²*). М. Лошкарев

60231. **Изучение электролиза никеля в хлористых электролитах. Федотьев Н. П., Дмитрешова З. И.**, Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 2, 221—232

Изучены растворимость (Р) $NiCl_2$ в р-рах NaCl, электропроводность (Э) р-ров $NiCl_2$, катодная и анодная поляризации при электролизе этих р-ров с применением Ni-электродов и микротвердость Ni-осадков, полученных в хлористых электролитах. Показано, что Р $NiCl_2$ в системе $NiCl_2$ + NaCl выше, чем Р $NiSO_4$ в системе $NiSO_4$ + Na_2SO_4, а Э 1-й системы выше, чем 2-й, что представляет интерес для интенсификации процесса электроосаждения Ni. Максимум Э системы $NiCl_2$ + NaCl соответствует общей конц-ии ионов Cl^- 4,25—4,5 *г-экв/л*. Катодная и анодная поляризация Ni в хлористых р-рах ниже, чем в сернокислых. Влияние добавок NaCl на поляризацию зависит от т-ры, конц-ии $NiCl_2$ и плотности тока i. Анодный выход по току близок к 100%, катодный — выше 99%. Путем экстраполяции анодных и катодных поляризационных кривых в координатах (φ, lg i) найдены равновесные потенциалы системы Ni | 1,0 *г-экв/л* $NiCl_2$, равные —0,212 *в* при 50° и —0,165 *в* при 80°. Из коэф. наклона кривых (φ, lg i) найдены коэф. α и β. При 80° $\alpha + \beta \approx 1$, тогда как при 25° $\alpha + \beta \approx 0,5$. Микротвердость Ni-осадков снижается с повышением т-ры, растет с повышением pH и проходит через минимум с повышением i. З. Соловьева

60232. О влиянии кристаллической структуры на перенапряжение водорода на хроме. I. Перенапряжение водорода на кубическом хроме в слабокислых и слабощелочных растворах. Пангаров, Христов (Über den Einfluss der Kristallstruktur auf die Wasserstoffüberspannung beim Chrom. I. Die Wasserstoffüberspannung am kubischen Chrom in schwachsaueren und schwachalkalischen Lösungen. Pangarov N. A., Christov St. G.), Докл. Болгар. АН, 1956, 9, № 3, 17—20 (нем.; рез. русск.)

Разработана методика, позволяющая получать воспроизводимые результаты ($\pm$ 5—6 *мв*) по перенапряжению η водорода на куб. Cr, электролитически осажденном на Pt. Измерено η в 0,1 н. KCl при различных pH и постоянной ионной силе р-ра в интервале i 10^{-7}—10^{-3} *а/см²*. При $i > 10^{-6}$—10^{-5} *а/см²* хорошо соблюдается ур-ние Тафеля с коэф. b = 0,108—0,118 *в* в кислых и 0,114—0,120 *в* в щел. р-рах. В интервале pH 2,6—4,2 $\partial\eta/\partial pH$ = 55—60 *мв*, при pH 11,5—12,2 $\partial\eta/\partial pH \approx$ 50 *мв*; при pH 10,18—11,5 η не зависит от pH. Авторы считают, что в слабокислых р-рах η определяется механизмом замедленного разряда, тогда как в слабощел. р-рах при pH < 11,5 лимитирующей стадией является рекомбинация. Л. Кришталик

60233. Влияние ингибиторов на катодное выделение водорода в области предельных плотностей тока. I. Фишер, Кнак, Фольк (Einfluß von Inhibitoren auf die kathodische Abscheidung von Wasserstoff im Grenzstromdichtebereich. I. Fischer Hellmuth, Knaack Manfred, Volk Otto), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 1, 123—134 (нем.)

На неподвижных цилиндрич. катодах из Fe и Cu измерены поляризационные кривые (ПК) выделения H_2 из водн. р-ров HCl (0,005—1,0 н.) в присутствии добавок катионных поверхностноактивных в-в хлористых тетраэтиламмония и тетрабутиламмония, бетаинхлоргидрата и β-нафтохинолина (I). Найдено, что при конц-ии I $2 \cdot 10^{-3}$ *M*, а также при высоких конц-иях др. ингибиторов с ростом плотности тока (i) ПК загибаются к оси потенциалов, стремясь к предельному значению i (пр.), величина которого увеличивается с ростом конц-ии HCl (C). В присутствии I наблюдается два i (пр.), суммарная величина которых меньше, чем i (пр.) в отсутствие I. В присутствии I стационарное перенапряжение (СП) на прямолинейном участке ПК достигается уже через 1 мин.; при переходе к i (пр.) период установления СП значительно больше (10—100 мин.). Показано, что добавление I при низких C и небольших i вызывает деполяризацию электродов, которая постепенно уменьшается с ростом C и с увеличением i и затем переходит в поляризацию. Деполяризация объяснена отдачей протона от катионной формы I, повышение поляризации — адсорбцией I на активных участках поверхности электрода. Данные по зависимости i (пр.) от C указывают, по мнению авторов, главным образом на диффузионное ограничение i (пр.). Появление двух i (пр.) при добавлении I объяснено тем, что один из них обусловлен каталитич. выделением H_2. С. Майрановский

60234. Исследование накопления кислорода на электродах из благородных металлов с помощью измерения импеданса и катодных кривых заряжения. I. Гладкие платиновые электроды. Беккер, Брейтер (Untersuchung der Sauerstoffbelegung an Edelmetallelektroden wit Hilfe von Impedanzmessungen und kathodischen Ladekurven. I. Glatte Platinelektroden. Becker M., Breiter M.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9-10, 1080—1089 (нем.)

Для исследования накопления кислорода (O) на Pt при ее поляризации снимались потенциостатич. анодные поляризационные кривые (АПК), а также кривые емкости (КЕ) и кривые заряжения (КЗ) на гладкой Pt в 0,6 и 6 н. H_2SO_4 и в 0,6 н. NaOH в атмосфере H_2. АПК в 0,6 н. H_2SO_4 имеют предельный ток (i(пр.)) при потенциалах (E) от 0,1 до 0,7 *в*. При E = 0,7 *в* начинается уменьшение плотности тока (i) и при E = 1,5 *в* достигается минимум $i \sim$ (1/20) i(пр.). При $E \geqslant$ 1,6 *в* снова происходит рост i. Аналогичные АПК получены в 6 н. H_2SO_4 и 0,6 н. NaOH. Форма АПК объясняется протеканием в области $0 \leqslant E \leqslant 0{,}7$ *в* р-ции ионизации H_2 с участием $H_{(адс.)}$, а в области $0{,}7 \leqslant E \leqslant 1{,}5$ *в* — той же р-ции с участием $O_{(адс.)}$. При $E \geqslant$ 1,6 *в* происходит выделение O_2. На КЕ обнаружены два максимума. С помощью катодных КЗ, снятых при i = 0,1 *а/см²* от различных исходных E, определялось кол-во электричества, необходимое для снятия адсорбированного O (Q_0) и для посадки H ($Q_{\text{н}}$). Найдено, что при $0{,}8 < E < 1{,}4$ *в* $Q_{\text{н}} \approx$ const, а Q_0 растет от $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ до $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ *кул/см²*. При $E \geqslant$ 1,5 *в* наблюдается рост $Q_{\text{н}}$ и Q_0. При учете неоднородности поверхности полученные данные соответствуют моноатомарному слою O при E = 1,4 *в* и двухатомарному слою O при E = 2,1 *в*. Результаты сопоставляются с литературными данными (РЖХим, 1955, 28577; 1956, 6486). Г. Флорианович

60235. Электрохимическая поляризация монокристаллов серебра в HCl. Часть 1. Структурные изменения граней (100) и (111) при катодной обработке. Флейшман, Соуэрби, Терск (The electrochemical polarization of silver single crystals in HCl. Part 1. Structural changes of (100) and (111) faces under cathodic conditions. Fleischmann M., Sowerby J., Thirsk H. R.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 1, 91—100 (англ.)

Скорость образования AgCl при анодной поляризации Ag-электродов в 1 н. HCl зависит от предварительной катодной обработки Ag. Миним. скорость образования AgCl наблюдается после выдерживания Ag при постоянном потенциале φ = —0,5 *в* (относительно Ag/AgCl-электрода в том же р-ре). Измерением емкости электрода, а также электронномикроскопич. и электронографич. исследованиями показано, что при катодной поляризации граней (100) и (111) монокристалла Ag в HCl поверхность электрода выглаживается, причем максимум выглаживания наблюдается при φ = 0,5 *в*. При помощи потенциостатич. метода изучена скорость ионизации водорода (i) с Ag-электрода при φ = —0,050 *в* после предварительной катодной поляризации электрода при различных отрицательных φ (от —0,100 до —0,700 *в*) в течение 2 мин. Показано, что i пропорциональна $t^{1/2}$ (где t — время) при $t < 1$ сек. вплоть до значений i = 12 *ма/см²*, т. е. процесс ионизации водорода лимитируется стадией диффузии и скорость р-ции $H \rightarrow H^+ + e$ очень велика. Авторы приходят к выводу, что замедленной стадией в процессе выделения H_2 на Ag является р-ция H (адс.) + + $H^+ + e \rightleftarrows H_2$, что не согласуется с результатами других исследований (РЖХим, 1956, 54067). Критически обсуждаются литературные данные относительно потенциала нулевого заряда Ag. Ю. Плесков

60236. Анодные окисные пленки. Часть 5. Кинетика образования анодных окисных пленок на ниобии. Объемный заряд и аномалия коэффициента Тафеля. Часть 6. Приложение теории Дьюалда к ниобию. Янг (Anodic oxide films. Part 5. Kinetics of formation of anodic oxide films on niobium. Space charge and the Tafel slope anomaly. Part 6. Application of Dewald's theory to niobium. Young Lawrence), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 4, 502—514; 515—521 (англ.)

5. При анодной поляризации Nb, как и Ta, образуются окисные пленки (ОП), окрашенные в интерфе-

ренционные цвета. Рост ОП связан с прохождением через нее ионов Nb (или, возможно, ионов O), т. е. с явлениями ионной проводимости в ОП при напряженностях поля (E) порядка 10^6 *в/см*. При этом сила тока i пропорциональна exp E, но как и в случае Ta, коэф. Тафеля $dE/d \ln i$ не зависит от абс. т-ры T, тогда как по теории Мотта и Кабрера он должен быть пропорционален T. Отклонение от этой теории объясняется возникновением в ОП объемного заряда, связанного с появлением в ОП избыточных ионов Nb, очень медленно возвращающихся в псевдоравновесные положения. Наличие избыточных катионов приводит к появлению у ОП электронной проводимости, что, в частности, проявляется при измерениях импеданса ОП в переменном токе.

6. Описанные результаты рассмотрены с точки зрения теории Дьюалда (РЖХим, 1957, 14910, 14911), учитывающей влияние объемных зарядов и энергетич. барьеры для диффузии внутри ОП и на границе металл — ОП. Данные автора по Nb хорошо согласуются с теорией Дьюалда, если допустить, что фигурирующая в этой теории длина элементарного перемещения (скачка) диффундирующих ионов Nb в ОП составляет 6—8 A. Высказано предположение, что столь большая величина связана с неучетом того, что эффективная напряженность поля в ОП может превышать расчетную из-за поляризационных эффектов. Теория объясняет, в частности, независимость коэф. Тафеля от T в определенном интервале T. Сообщение 4 см. РЖХим, 1956, 68011. И. Зайденман

60237. Повышение температуры во время образования анодных оксидных пленок. Янг (Temperature rise during formation of anodic oxide films. Young Lawrence), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 2, 229—233 (англ.)

Рассчитано и проверено экспериментально (на образцах Nb и Ta в боратном буферном электролите и с Pt-катодом) повышение т-ры на поверхности электродов, погруженных в неперемешиваемый р-р, во время образования анодных оксидных пленок (РЖХим, 1955, 48580; см. пред. реф.). Расчет показывает, что т-ра практически одинакова во всей пленке и равна т-ре на поверхности раздела металл/р-р, причем в стационарном состоянии (при разности потенциалов в оксидном слое 50 *в*) при $i=1$ *ма/см*^{2} повышение т-ры составляет 1,2°, а при $i = 10$ *ма/см*^{2} 12°. Время установления стационарного состояния зависит от толщины металла; для фольги 0,01 *см* оно составляет ~ 2 сек., для стержней диам. 0,5 *см* ~ 100 сек. В. Левинсон

60238. Механизм восстановления на поверхности металлов. I. Общая рабочая гипотеза. Брюстер (Mechanisms of reductions at metal surfaces I. A general working hypothesis. Brewster James H.), J. Amer. Chem. Soc. 1954, **76**, № 24, 6361—6363 (англ.)

Высказано предположение, что при восстановлении на поверхности металла образуются хемисорбированные комплексы. Хемисорбированный водородный комплекс является восстанавливающим агентом на электродах с низким водородным перенапряжением и при каталитич. гидрогенизации (непрямое восстановление). Органич. хемисорбированный комплекс является промежуточным продуктом при восстановлении активными металлами и на электродах с низким перенапряжением (прямое восстановление). Дан детальный ионный механизм прямого и непрямого восстановления кетонов. Резюме автора

60239. О природе «вторых» потенциалов в расплавленных солях. Антипин Л. Н., Холманских Ю. Б., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 1, 232—237 (рез. англ.)

Катодная поляризация в расплавах NaCl, $PbCl_2$ и AgCl при 500—850° измерялась описанной ранее методикой (РЖХим, 1957, 27366). Исходя из представления о первичном образовании в электролите субсоединений $Pb^{2+} + e \rightarrow Pb^+$; $2Na^+ + e \rightarrow Na_2^+$; $2Ag^+ + e \rightarrow Ag_2^+$, авторы допускают, что имеющиеся на катодных поляризационных кривых вторые перегибы при высоких плотностях тока (так называемые «вторые» потенциалы) отвечают электродным р-циям $Pb^+ + e \rightarrow Pb$; $Na_2^+ + e \rightarrow Na_2$; $Ag_2^+ + e \rightarrow 2Ag$, и рассматривают на основе этого представления полученные ранее эксперим. данные (РЖХим, 1955, 1880; 13678; 1956, 32115). Б. Л.

60240. К вопросу о кинетическом характере катодных волн в присутствии нитрата ниобия. Гороховская В. И., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 21, 107—111

Изучено полярографич. поведение Nb (5+) в кислых (*а*) и в нейтр. и слабощел. (*б*) р-рах, содержащих ион NO_3^-. В *а* волна падает с ростом pH, ее $E_{1/2} = -0{,}6$ *в* (по насыщ. к. э.). i(пр.) в *а* в течение первого часа после приготовления р-ра медленно возрастал, затем падал и достигал нуля через несколько часов. Константа скорости р-ции, приводящей к увеличению i(пр.), $\kappa = 0{,}16$ *моль*$^{-1}$ *л сек*$^{-1}$. Падение i(пр.) после часового стояния объяснено гидролизом соли Nb(5+). В *б* i (пр.) возрастает с ростом pH. Из значений pH, найденных экстраполяцией зависимостей i(пр.) от pH в *а* и в *б* к pH 0, оценены значения произведений растворимости амфотерного $NbO(OH)_3$, равные $2 \cdot 10^{-37}$ и $2 \cdot 10^{-19}$ соответственно для $NbO(OH)_3$ и H_3NbO_4. С. Майрановский

60241. Полярографическое поведение молибдена в азотнокислых растворах. Гороховская В. И., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 21, 113—118

Изучено полярографич. поведение молибдата (I) (в пределах конц-ий 10^{-6}—10^{-2} M) в р-рах с pH 1—6, содержащих ион NO_3^-. I дает 2 катодные волны. Для 1-й волны $E_{1/2} = -1{,}0 + 0{,}15$ pH; для 2-й $E_{1/2}$ меняется от —1,2 до —1,0 *в* (насыщ. к. э.) при изменении pH от 1 до 6. $i_{(пр.)}$ обеих волн возрастает с понижением pH. $i_{(пр.)}$ изменяются линейно с конц-ией I (C_I) лишь при $C_I < 2 \cdot 10^{-3} M$; при $C_I > 2 \cdot 10^{-3}$ M $i_{(пр.)}$ растет медленнее, чем C_I. Предположено, что волна в присутствии I отвечает каталитич. выделению H_2. Рассчитанная с использованием ур-ния Коутецкого (РЖХим, 1953, 8270; 1955, 3496) константа скорости каталитич. процесса $k \approx 40$ *моль*$^{-1}$ *л сек*$^{-1}$. С. Майрановский

60242. Влияние поверхностно-активных веществ на максимальные токи в осциллографической полярографии. Сообщение III. Изменение осциллографических полярограмм кислорода под действием спиртов жирного ряда. Габович А. М., Тр. Кишиневск. с.-х. ин-т, 1956, **11**, 255—264

С помощью осциллографич. полярографа сняты полярограммы катодного восстановления O_2 из р-ров 1 M KCl, содержащих нормальные спирты (С) жирного ряда — бутиловый, амиловый, гексиловый и гептиловый ($5 \cdot 10^{-3}$—$8 \cdot 10^{-2}$ M). Показано, что С вызывают увеличение максим. токов обеих волн O_2, причем с ростом конц-ии *С* максим. ток второй волны линейно зависит от конц-ии, что может быть использовано для аналитич. определения содержания *С* в р-рах. С ростом конц-ии *С* потенциал первой волны сдвигается в положительную сторону, тогда как потенциал второй волны не зависит от конц-ии *С*. Возрастание максим. токов автор трактует как следствие изменения емкости двойного слоя при адсорбции и десорбции С. Сообщение II РЖХим, 1957, 30147. М. Лошкарев

60243. Изомерия оксимочевины. VIII. Полярографическое исследование процесса образования в водном растворе. Кофод (On the isomerism of hydroxyurea. VIII. A polarographic study of the formation process

in aqueous solution. Kofod Helmer), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 1, 5—10 (англ.)

В продолжение работы (сообщение VII, РЖХим, 1957, 753), где указывалось, что оксимочевина (I) существует в двух изомерах: с т. пл. 72° (**Ia**) — полярографически активном и с т. пл. 140° (**Iб**) — неактивном, полярографически исследована кинетика образования **Ia** в водн. р-рах из хлористого аммония (**II**) и цианата калия (**III**) при 0° и 25°. После смешения р-ров **II** и **III** из смеси периодически отбиралась проба, которая разбавлялась в 10 раз боратным буфером с pH 9,2 (в котором р-ция между **II** и **III** прекращается) и полярографировалась. Установлено, что по прошествии достаточного времени р-ции высота волны **Ia** ($E_{1/2}$ = —1,5 *в* по насыщ. к. э.) достигает максимума, отвечающего при обеих т-рах $\sim$0,6 ч. могущего образоваться по стехиометрии **Ia**. Поскольку при этом р-ция между **II** и **III** заканчивается полностью (РЖХим, 1953, 8225), то остальные $\sim$ 0,4 ч. **I** автор приписывает образованию **Iб**, предполагая, что процессы образования **Ia** и **Iб** протекают параллельно.

С. Майрановский

60244. **Полярография карбонильных соединений. III. Полуэмпирические и эмпирические соотношения между строением и потенциалами полуволны. Коулсон, Кроуэлл, Тендик** (Polarography of carbonyl compounds. III. Semi-empirical and empirical relationships between structures and half-wave potentials. Coulson Dale M., Crowell William R., Tendick S. Kathleen), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1354—1358 (англ.)

Определены $E_{1/2}$ восстановления *о*-, *м*- и *п*-замещенных бензальдегида (I) и ацетофенона (II) в буферных р-рах (pH 2—4,5) в 50% диоксане. Найдено, что $E_{1/2}$ линейно изменяются с pH; $\Delta E_{1/2} / \Delta pH \approx$ от — 60 до 70 *мв* для различных в-в. Экстраполяцией найдены значения $E_{1/2}$ при pH 0 ($E^{\circ}_{1/2}$). Указано, что влияние заместителей на $E^{\circ}_{1/2}$ качественно согласуется с влиянием их на другие р-ции. Используя нулевое приближение метода линейной комбинации атомных и молекулярных орбит (ЛКАО—МО) (РЖХим, 1956, 35521, 46559) с поправкой на гетеро-атом O в карбонильной группе, авторы получили следующие ур-ния: для **I** $E^{\circ}_{1/2} = + 0{,}060 - 1{,}400\, C_i$; для **II** $E^{\circ}_{1/2} = - 0{,}063 - 1{,}400\, C_i$, для полиеновых альдегидов $E^{\circ}_{1/2} = + 0{,}012 - 1400\, C_i$ ($E^{\circ}_{1/2}$ по насыщ. к. э.), где C_i — коэф. при обменном интеграле β 1-го незанятого уровня π-электронов. Выведены также ур-ния для $E^{\circ}_{1/2}$ на основе модели свободного электронного газа (РЖХим, 1954, 26842) и на основе эмпирич. $\rho\sigma$ -ур-ния Гаммета (РЖХим, 1955, 3455). Показано, что все ур-ния хорошо согласуются с опытом, наихудшее согласие наблюдается для соотношения по Гаммету. Сообщение II см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1294.

С. Майрановский

60245. **Связь между потенциалами полуволны и химическим строением азокрасителей. Определение химической структуры двух азокрасителей. Муланте, Янссен** (Rélations entre les potentiels de demi-vague et la constitution chimique de composés azoïques. Détermination de la structure chimique de deux colorants. Moelants L., Janssen R.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, **66**, № 3-4, 209—217 (франц.; рез. англ.)

С целью выяснения структуры двух ранее полученных азокрасителей (Jennen J., Ind. chim. belge, 1951, **16**, 472), для которых возможны соответственно структуры (**Ia** или **Iб**) и (**IIa** или **IIб**), изучено полярографич. восстановление ряда в-в типа азобензола и триазена в 90%-ном спирте на фоне буферных р-ров. Даны: в-во, $E_{1/2}$ *в* (по насыщ. к. э.) при pH 5,5 и 7: азобензол —0,33; —0,51; *п*-диметиламиноазобензол —0,36; —0,54; *п*-аминоазобензол —0,38; —0,54; *п*-оксиазобензол —0,39; —0,59; *п*-сульфазобензол —0,25; —0,45; *п*-карбэтоксиазобензол —0,23; —0,38; *м*-метилазобензол —0,34; —0,53; 3-метил-5-оксиазобензол

Ia, IIa Iб IIб III

где $R = C_6H_4N(CH_3)_2$-*n* Ia $R' = NHCONHC_6H_5$, IIa $R' = NH_2$

—0,37; —0,66; *п*-метоксиазобензол —0,40; —0,61; 4-диметиламино-2′-цианазобензол —0,35, —0,55; 4-диметиламино-2′-карбэтоксиаминокарбонилазобензол —0,39; —0,47; 4-диметиламино-2′-карбоксиазобензол —0,26; —0,40; Na-соль 4-диметиламино-4′-карбоксиазобензола —0,30; —0,44; 4-этокси-2′,4′-диаминоазобензол —0,45; —0,70; 2,6,3′,5′,6′-пентаметил-4-аминоазобензол —0,49; —0,66; 2-амино-5-метоксиазобензол —0,38; —0,53; *п*-диметиламинофенилазо-α-нафталин —0,41; —0,58; *п*-диметиламинофенилазо-β-нафталин —0,42; —0,58; 3,2′-диметил-4-аминоазобензол —0,47; —0,61; Na-соль 2,4-диокси-4′-сульфоазобензола —0,41; —0,75; 2,4-диокси-3′-нитроазобензол —0,43; —0,52; Na-соль 4-нитро-4′-окси-3′-карбоксиазобензола —0,28; —0,38; Na-соль 4-сульфофенилазо-β-4′-аминонафталина —0,33; —0,50; 4-фениламино-3′-сульфоазобензол —0,37; —0,54; 1,3-дифенилтриазон 1,00; —1,2; **III** —0,80; —1,00; трифенилформазан, —0,32; —0,47; *о*-карбокситрифенилформазан —0,29, —0,40. Для **I** $E_{1/2}$ — 0,36 (pH 5,5) и —0,48 *в* (pH 7); для **II** $E_{1/2}$ —0,21 (pH 5,5) и —0,35 *в* (pH 7). На основании сравнения полученных данных для **I** принята ф-ла **Ia**; для **II** — ф-ла **IIб**.

Л. Яновская

60246. **Полярография расплавленных солей. Делимарский Ю. К.** (Полярографія розтоплених солей. Делімарський Ю. К.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, **13**, № 13, 99—106 (укр.)

Краткий обзор. Библ. 18 назв. Ю. Делимарский

60247. **Механизм образования атомарного азота и определение его концентрации в тлеющем разряде в азоте и в смесях азота с инертными газами. Грот, Варнек** (Bestimmung und Bildungsmechanismus von Atomkonzentrationen in Stickstoff- und Stickstoff-Edelgas-Glimmentladungen. Groth W., Warneck P.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **10**, № 5-6, 323—339 (нем.)

Определялась конц-ия атомарного N в тлеющем разряде в чистом N_2 и в смесях N_2 с He, Ar, Kr и Xe с помощью «щелевой» методики, основанной на возникновении разности давлений после рекомбинации атомов N, продиффундировавших через узкую щель. На основании полученных данных о зависимости конц-ии атомарного N от давления, силы тока и состава газовой смеси обсуждается вопрос о механизме образования атомарного N в тлеющем разряде и предлагаются схемы диссоциации азота в случае добавок к нему различных инертных газов.

Ю. Емельянов

60248. **Получение органических соединений в газовом разряде. Ратзак** (Darstellung organischer Verbindungen in der Gasentladung. Rathsack Hanns A.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 3-4, 285—287 (нем.)

В развитие работы (РЖХимБх, 1956, 13117) исследованы продукты р-ции, получающиеся под действием разряда с острия в смеси CH_4, NH_3, H_2 и паров воды. В «кислой» и «нейтр.» фракциях обнаружены амино-

кислоты, карбоновые и оксикарбоновые к-ты. В «основной» фракции с помощью хроматографич. методики было доказано присутствие метил- и этиламина. Ю. Е.

См. также: Электроосаждение металлов 61149, 61152. Коррозия 62611. Полярография 60800, 60877, 60932, 60979; 19676Бх. Хим. источники тока 611145, 61146. Методика электрохим. измерений 60978

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

60249. Углеродные реплики с поверхностей для электронной микроскопии и электронографии. Скотт, Уайкофф (Carbon surface replicas for electron microscopy and electron diffraction. Scott D. B., Wyckoff R. W. G.), J. Roy. Microscop. Soc., 1955 (1956), **75**, № 4, 217—222 (англ.)

Описан метод получения углеродных реплик, содержащих захваченные частицы исследуемого материала. Сначала изготовляют толстую коллодиевую реплику, на которую сублимируют в вакууме углерод, после чего коллодий растворяют в амилацетате. Коллодиевая реплика захватывает частицы исследуемого образца, далее переходящие в угольную пленку. Подтенение угольной реплики с помощью WO_3 повышает контрастность изображения, не мешая съемке электронограмм с приставших частиц. Приведены результаты, полученные этим методом при изучении структуры зубной эмали и других объектов. И. Третьяков

60250. Метод измерения скорости высыхания поверхностных покрытий. Дженнесс (Method for measurement of the rate of drying of surface coatings. Jenness James R., Jr), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 11, 1371—1373 (англ.)

Предложен метод измерения степени высыхания поверхности лака, краски и других покрытий, основанный на зависимости коэф. трения качения стального шарика от твердости и липкости поверхности. Шарик радиуса r (рекомендуется $r = 0{,}873$ *см*) скатывается с наклонной плоскости высотой h и катится по исследуемой поверхности, пока не остановится, пройдя путь λ. Коэф. трения l определяют из ур-ния $l/r = h/\lambda$; если шарик не останавливается до конца испытуемой поверхности, делают поправку на скорость в конце пути. Мерой качества поверхности может служить коэф., аналогичный твердости по Бринелю $B' = mg/2\pi r[r-(r^2-l^2)^{1/2}]$, где m — масса шарика и g — ускорение силы тяжести. Автор предлагает ввести безразмерную величину $S = l/r$ как показатель состояния поверхности. Для стеклянной пластинки $S \approx 0{,}0022$; для поверхности, покрытой лаком, S вначале растет из-за роста вязкости покрытия, затем быстро падает из-за уменьшения липкости, после чего медленно уменьшается, достигая постоянной величины через неделю и более. И. Слоним

60251. Электронографическое исследование влияния температуры на клеящие вещества. Ямагути (Untersuchung des thermalen Verhaltens des Klebemittels durch Elektronenbeugung. Yamaguchi Sh.), Kolloid-Z., 1957, **151**, № 1, 73—74 (нем.)

Методом дифракции электронов показано, что в тонком слое адгезива аральдит (I) на поверхности нержавеющей стали молекулы I правильно ориентированы по отношению к поверхности. При нагревании слоя I до 80° ориентация исчезает и вновь появляется при охлаждении. Н. Фукс

60252. Поверхностная химия синтетических полипептидов-электролитов. Исэмура, Хамагути, Икэда (Surface chemistry of synthetic electrolytic polypeptides. Isemura Toshizo, Hamaguchi Kozo, Ikeda Shoichi), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 104, 651—664. Discuss., 664 (англ.; рез. нем., франц.)

Диаграммы (π, A) и (η, A) (η — поверхностная вязкость) монослоев сополипептидов: *l*-лизин-*l*-лейцин-*l*-глутаминовой к-ты (I) и *dl*-лейцин-*dl*-фенилаланин-*dl*-глутаминовой к-ты (II), показывают, что их свойства резко зависят от pH. Монослои I при pH 5,8—9,4 находятся в конденсированном состоянии, ниже и выше этой области — расширяются. При pH 7 они обладают даже при больших значениях A высокой η; по мнению авторов, при этом pH (изоэлектрич. точка) возникает максим. число мол. связей между ионами NH_3^+ и COO^- и образуется прочная структурная сетка. Для II областью конденсированного состояния является pH 5,6—8,0. С увеличением ионной силы подкладки η падает вследствие снижения сил взаимодействия ионизированных групп. Результаты исследования интерпретированы с помощью ур-ния, связывающего pH и степень ионизации (α) полиэлектролитов: $pH - pK_0 = \lg[\alpha/(1-\alpha)] + (0{,}4343/kT)\ \partial F(\nu)/\partial\nu$, где $F(\nu)$ — свободная энергия электростатич. поля молекул с ν ионизированными группами и K_0 — внутренняя константа диссоциации. А. Таубман

60253. Исследование морфологии макромолекул путем измерений поверхностного давления. Жафф, Куне (Étude de la morphologie de macromolécules par mesures de pressions superficielles. Jaffe J., Coene R. de), J. Polymer. Sci., 1957, **23**, № 104, 665—682 (франц.; рез. англ., нем.)

Из измерений π монослоев зеина и глиадина определены мол. веса (M) их различных фракций по ур-нию $M - RT\lim_{C\to 0}(C/\pi)$ (C — поверхностная конц-ия) и площади, характеризующие собственные размеры молекул (S), и занимаемые последними в слое (β). Линейная экстраполяция графиков (C/π, C) позволяет найти $C = C_S$, соответствующую $(C/\pi) = 0$, и $\beta = 1/C_S$, так что $S = \beta(M/N)$, где N — число Авогадро. Для обоих белков β линейно растет с M, откуда следует, что их молекулы не сферичны. Так как с увеличением M возрастает и отношение $r = \beta/S$, то авторы принимают в качестве мол. модели эллипсоид вращения с постоянной малой осью B и удлиняющейся вместе с M большой осью A. Так, для зеина при $M = 20\cdot 10^3$, $r = 3{,}2$ и $D = A/B = 11$; при $M = 70\cdot 10^{-3}$, $r = 6{,}8$ и $D = 40$. Выведено также соотношение, позволяющее рассчитывать абс. значения линейных размеров молекул. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными, найденными другими методами. А. Таубман

60254. К термодинамике поверхностной активности. Штауф (Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächenaktivität. Stauff J.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **10**, № 1-2, 24—44 (нем.)

Изменение парц. мол. свободной энтальпии $\Delta\mu$ при обогащении поверхности раздела воздух — р-р поверхностно-активными в-вами (ПАВ) в случае идеальной поверхностной мономолекулярной пленки может быть рассчитано методами статистич. термодинамики. Отсюда получается ур-ние Шишковского, применимое, таким образом, только к идеальным системам. Для неидеального поверхностного слоя (ПС) выведено соответствующее обобщенное ур-ние, содержащее коэф. активности р-рителя и ПАВ в ПС, которые вычислены по аналогии с теорией регулярных р-ров. Получено соотношение, аналогичное ур-нию Фрумкина, однако позволяющее определить $\Delta\mu$, а также парц. мол. свободную энтальпию процессов расширения и конденсации в ПС. Литературные данные по поверхностному натяжению водн. р-ров алифатич. спиртов и жирных к-т хорошо согласуются с теорией «регулярного» ПС,

с помощью которой можно вычислить Δμ как для плотноупакованного, так и для бесконечно растянутого ПС. Сравнение обоих значений Δμ показывает, что притяжение между парафиновыми цепями определяет лишь небольшую долю свободной энтальпии перехода растворенных молекул в ПС. Этим подтверждается мнение, что поверхностная активность указанных соединений основана на стремлении молекул воды к вытеснению растворенных молекул из р-ра (РЖХим, 1956, 6568). Резюме автора

60255. Энергии адсорбции и ассоциации додецилполигликолевых эфиров в водных растворах. Штауфф, Распер (Adsorptions- und Assoziationsenergien von Dodecylpolyglykoläthern in wäßriger Lösung. Stauff J., Rasper J.), Kolloid-Z., 1957, **151**, № 2, 148—154 (нем.)

Из измерений поверхностного натяжения (σ) и рассеяния света в р-рах трех фракций (**I, II, III**) додецилполигликолевых эфиров общей ф-лы $C_nH_{2n+1}(C_2H_4O)_x$ OH с $x = 5$; 9,5 и 12 рассчитаны адсорбция (Г) и мол. площади (*A*) при максим. заполнении поверхностных слоев (*A* = 46,5; 50,5 и 52,1 A²), а также мол. вес мицелл **II** и **III** (38 500 и 32 000). С помощью этих данных и ранее выведенных ур-ний (см. пред. реф.) определены разности значений свободной энтальпии Δμ′ **I, II** и **III** в р-ре и в адсорбированном состоянии при насыщении слоя. Показано, что Δμ′ независимо от числа C_2H_4O-групп в молекуле имеет одно и то же значение, —11 *ккал/моль*. Аналогичная величина для разности энтальпии изолированных молекул и молекул ассоциированных в мицеллы, Δμ″ = —7,8 *ккал/моль*, также не зависит от длины полигликолевой цепи. А. Таубман

60256. Исследование смешанной адсорбции газов на ртути. Хансен, Стейдж (A study of mixed gas adsorption on mercury. Hansen Robert S., Stage Doris V.), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, **31**, № 1, 33—47 (англ.)

Теория подвижной мономолекулярной адсорбции (А) одного газа обобщена для случая смеси нескольких газов. Сконструирована и подробно описана установка для измерения методом висячей капли поверхностного натяжения σ Hg в вакууме и при А газов. Для чистой Hg при 30° найдено σ = 461 ± 2 *дн/см*. Измерены понижение σ при А чистых этанола (**I**) и гептана (**II**) и зависимость σ от парц. давлений **I** и **II** в газовой смеси при 30° (величины А вычислялись по ур-нию Гиббса). Предсказанная теорией зависимость поверхностного давления π от давления **I** и **II** хорошо согласуется с опытом в области малых и средних суммарных степеней покрытия Θ_Σ; при высоких Θ_Σ измеренные π превышают вычисленные, по-видимому, вследствие полимолекулярной А, начинающейся еще до завершения монослоя. З. Высоцкий

60257. Адсорбция этилена на взвешенном в воде активном угле. Эрдеи-Груз, Надь (Etilén adszorpciója vízben szuszpendált aktív szénen. Erdey-Grúz Tibor, Nagy Ferenc), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 11-12, 395—400 (венг.; рез. нем.)

Сняты изотермы адсорбции (ИА) C_2H_4 при 14—25° на сухом и взвешенном в воде активном угле (АУ). В обоих случаях ИА подчиняются ур-нию Фрейндлиха $\Gamma = aP^{1/n}$, однако в сухом угле *a* больше, а 1/*n* меньше, чем во влажном. Разность между вычисленными по ИА при разных т-рах теплотами адсорбции на сухом и влажном АУ ≈ теплоте растворения C_2H_4 в воде. Из резюме авторов

60258. Исследование диэлектрической проницаемости коллоидных капиллярно-пористых веществ. Дущенко В. П., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 16, 235—242

Измерена зависимость диэлектрич. проницаемости полтавской и часов-ярской глин от их влагосодержания и показано, что этот метод позволяет судить о кол-ве связанной воды в глинах. З. Высоцкий

60259. Стохастическая теория хроматографической дисперсии. Гиддингс (Stochastic considerations on Chromatographic dispersion. Giddings J. Calvin), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 169—173 (англ.)

Изложена математич. теория структуры хроматографич. полос, основанная на теории вероятности дискретных процессов. Н. Фукс

60260. Радиальная хроматография на бумаге. Факторы, влияющие на величину R_f и определение R_f фотографических проявителей. Футаки (Circular paper chromatography. Studies on a factor that influences Rf and determination of Rr values of photographic developing agents. Futaki Kiyoshi), Pharmac. Bull., 1956, **4**, № 6, 453—459 (англ.)

Выведено следующее соотношение между R_f и значением R_f при нанесении р-ра в центре круга R_r: $R_r = R_f\,(1 + 2c/a)/(1 + 2c/b)$, где *c* — расстояние точки нанесения от центра круга, *b* — расстояние фронта р-рителя от точки нанесения и *a* — смещение хроматографич. пятна. Определены значения R_r для ряда фотографич. проявителей. Резюме автора

60261. Об отклонениях, наблюдаемых при хроматографии на бумаге органического неамфотерного основания (агматина) и о значении этих результатов для анализа явления хроматографии на бумаге вообще. Миранда, Лисицкий (Sur les perturbations observées dans la chromatographie sur papier d'une base organique non amphotere (l'agmatine) et sur la contribution de ces faits a l'analyse du phenomene de chromatographie sur papier en general. Miranda F., Lissitzky S.), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 19, 1458—1460 (франц.)

Найдено, что *R* агматина (**I**) при хроматографировании уксуснокислым бутанолом или дистил. водой увеличивается с ростом конц-ии присутствующих в р-ре минер. солей. В гораздо меньшей степени это проявляется в случае амфотерных соединений, напр. аргинина и гликоциамина. При хроматографии солей **I** наряду с ожидаемым основным пятном **I** при окраске бромкрезоловым зеленым обнаруживается дополнительное пятно продуктов гидролиза. Оба явления наблюдаются также для аркаина, хлоргидрата и ацетата метилгуанидина. Появление дополнительного пятна наблюдается и для многих минер. солей, таких как NaCl, причем для галогенидов кислое пятно предшествует щелочному, а для солей кислородных к-т расположение обратное. Л. Дмитренко

60262. Влияние различных газов-носителей на время удерживания в газо-адсорбционной хроматографии. Грин, Рой (Effect of different carrier gases on retention times in gas-adsorption chromatography. Greene S. A., Roy H. E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 4. Part 1, 569—570 (англ.)

Пользуясь описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 27110), авторы определяли время удерживания (*t*) CH_4 при 25° на 3-*м* хроматографич. колонке, заполненной активным углем, при скорости газа 70 *см³/мин*. Для He, Ar, N_2, воздуха и C_2H_2 в качестве газов-носителей *t* равно соответственно 34, 22, 16, 15 и 5 мин. Приведены хроматограммы смеси H_2-O_2-N_2-CO-CH_4-CO_2-C_2H_2-C_2H_4-C_2H_6 с He и Ar в качестве носителей. Б. Анваер

60263. Применение вычислительных машин для расчетов ионообменных колонок. Оплер (Application of computing machines to ion exchange column calculations. Opler Ascher), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 12, 2621—2629 (англ.)

Сообщается об опытах применения вычислительной машины 602-А к решению ряда сложных задач динамики ионообменного фильтрования и хроматографии. Приводятся примеры расчетов работы ионообменных колонок в равновесных условиях по методу «теоретических тарелок» Майера и Томпкинса и числовых расчетов по кинетич. методу Томаса (Сб. Ионный обмен. Изд-во ин. лит., М., 1951). Указано на возможность осуществления статистич. расчетов по методу моделирования случайных процессов (так называемый метод Монте-Карло) применительно к двумерной модели колонки, неравномерно заполненной зерненым ионитом. Описанными способами могут быть получены цифровые таблицы, характеризующие работу ионообменных колонок при различных условиях, для использования в практике промышленного проектирования и в научно-исследовательской работе. В. Анохин

60264. **Коэффициенты активности в водных растворах хлорида цинка с соляной кислотой и их применение к данным о катионном обмене. Мейер, Арджерсингер, Дейвидсон** (Activity coefficients in aqueous zinc chloride-hydrochloric acid solutions, and their application to cation exchange data. Meyer Norman J., Argersinger William J., Jr, Davidson Arthur W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1024—1028 (англ.)

Определены равновесные соотношения при обмене катионов Zn^{2+} на H^+ на катионите дауэкс-50 при постоянных ионных силах 0,5 и 1,0 *M*. Для коэф. активности в р-ре приняты значения, определенные посредством измерений э. д. с. в смешанных $ZnCl_2$-HCl р-рах с применением правила Харнеда, и вычислены термодинамич. константы равновесия *K* ионного обмена и величины коэф. активности в фазе смолы. В. Анохин

60265. **Ионный обмен четвертичных солей. Берггрен, Бьёрлинг** (Ion exchange of quaternary salts. Berggren A., Björling C. O.), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 1, 179—180 (англ.)

Поглощенные катионитами с малой степенью поперечной связанности (дауэкс 50-XI) катионы четвертичных оснований (этилтосилат 9-(4-ди-метиламинобензилиден)-флуорена, метилнитрат гиосцина, этилиодид кодеина, этилтосилат папаверина, сульфат берберина, этилиодид стрихнина и хлорид бензотония) хорошо элюируются из смолы небольшими объемами смеси 10%-ного водн. аммиака с 60% спирта или 2 н. HCl в 70%-ном спирте. В. Анохин

60266. **Молекулярная сорбция на ионообменных смолах. Бафна, Говиндан** (Molecular sorption on ion exchange resins. Bafna S. L., Govindan K. P.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 310—317 (англ.)

Произведены сравнительные определения сорбции (С) масляной, бензойной к-т и фенола на катионитах различных типов при 28 и 15° и найдено, что полистирол, сополимеры стирола с ДВБ и смола PF-A не сорбируют этих соединений, заметно поглощающихся (по ур-нию Фрейндлиха) сульфо-полистирольным (пальцит HCR), полиметакриловым карбоксильным (амберлит IRC-50) и фенолформальдегидным (PF) катионитами. На последнем С зависит от размера зерен, на остальных же не зависит. Температурный коэф. С невысок. Дополнительные опыты по С ряда алифатич. и ароматич. к-т привели к установлению некоторых зависимостей между параметрами ур-ния Фрейндлиха и строением молекул исследованных к-т. В. Анохин

60267. **Поглощение неорганических солей неионными смолами (новый абсорбционный механизм). Кеннеди, Смолл** (The absorption of inorganic salts by non-ionic resins (a new absorptive mechanism). Kennedy J., Small H. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1956, № C/R 1668, 11 pp.) (англ.)

Описан синтез полимерных нерастворимых органофосфорных эфиров типа R_3PO (триаллил-, диаллилэтил- и диаллилметилфосфатов) и показано, что они обладают способностью поглощать из спиртовых, спирто-эфирных и кетонных р-ров соли U(6+), Li(1+), Co(2+) и Fe(3+). Определены коэф. распределения $UO_2(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ и LiCl между фазами полимера и р-ра, быстро возрастающие с понижением конц-ии соли в р-ре и достигающие значений 2130 (для $UO_2(NO_3)_2$ в $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ *M* р-ре) и 2950 (для LiCl в $4{,}3 \cdot 10^{-4}$ *M* р-ре). Добавки воды подавляют сорбцию солей полимерами. Высказывается предположение, что в основе механизма сорбции лежит образование аддитивных комплексов между ионами металлов и О-атомами фосфорильных групп полимера, причем энергия такой координационной связи превосходит энергию сольватации иона в органич. р-рителях. Найдено также, что U (6+) в бо́льшей мере связывается полимером, нежели мономером триаллилфосфата, очевидно, вследствие меньшей величины диэлектрич. проницаемости полимера, а благодаря этому — большему возрастанию энтропии при комплексообразовании в фазе полимера. В. Анохин

60268. **О скорости сорбции стрептомицина карбоксильными катионитами. Яхонтова Л. Ф., Савицкая Е. М., Брунс Б. П.**, Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 2, 388—390

Исследована кинетика сорбции (С) стрептомицина I Na-формами образцов катионита КБ-4 с различной степенью поперечной связанности (СПС). Скорость С I чрезвычайно замедлена и зависит от величины поверхности сорбента; за 30—40 час. истинное равновесие не достигается, а наблюдаемая максим. С I сильно возрастает с повышением т-ры опыта. Повышение СПС катионита создает возрастающие затруднения для процесса С. На H^+-формах катионитов процесс еще более замедлен. Очевидно, катион I проникает в зерно катионита лишь до некоторой глубины, после чего скорость его миграции резко замедляется, что приводит к состоянию ложного равновесия; истинное равновесие достигается, очевидно, только на катионитах с малой СПС (КБ-4П-7). В. Анохин

60269. **Исследование обменной сорбции анионов на анионитах марок ТН и H_0. Сообщения I, II. Давыдов А. Т., Морозова Ю. А., Левина К. Я.**, Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, 76, 19—22, 23—26

I. Определены емкости поглощения S_m указанных анионитов по анионам SO_4^{2-} и J^- и статич. методом определены константы *K* обмена SO_4^{2-} на анионы галогенов по ур-нию: $K = (a/2v)^{1/2} \times a[(C_0 - a/v) \cdot (S_m - a)]^{-1}$, где *a* — число *мг-экв* поглощенных навеской смолы анионов, C_0 — начальная конц-ия анионов галогенов, *v* — варьируемый в опытах объем фазы р-ра. Получено удовлетворительное постоянство значений *K* при разных *v*. Абс. величина *K* на анионите H_0 больше, чем на ТН.

II. Способом, аналогичным предыдущему, определены *K* при взаимном обмене анионов J^-, Br^- и Cl^- и показано, что найденные непосредственно значения *K* удовлетворительно согласуются с вычисленными из данных предыдущего сообщения. В. Анохин

60270 К. **Электрофорез на бумаге, методы и результаты. Вундерли. Перев. с нем.** (Electrophorèse sur papier, méthodes et résultats. Wunderly Charles. Trad. de l'allem. Paris, Vigot frères, 1956, 132 p., ill., 650 fr.) (франц.)

60271 Д. **Изучение структуры поверхности жидкости методом отражения света. Степанов А. Ф.** Автореф. дис. канд. физ.-матем. н., Узб. ун-т, Самарканд, 1956

См. также: Тонкие пленки 60005, 60019, 60229, 60236, 60237. Адсорбция 60162, 60226. Ионный обмен 60225, 60300, 60316, 60815. Электрофорез 60328, 60825. Хроматография 60816, 60817, 60912, 60914, 60931, 60981—60986.

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

60272. **Коллоиды и поверхностные явления. Вернон** (Colloids and surface behavior. Vernon Lonnie W.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № **3**, Part 2, 539—553 (англ.)

Обзор. Библ. 656 назв. В. Анохин

60273. **Применение обобщенной теории текучести Ри и Эйринга к суспензиям сферических частиц. II. Течение в области низких скоростей сдвига. Марон, Сиско** (Application of Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles. II. Flow in low shear region. Maron Samuel H., Sisko Arthur W.), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 1, 99—107 (англ.)

К эксперим. данным по вязкости (η) суспензий латекса при низких градиентах скорости (G) применена теория Ри и Эйринга. При $G < 15$ сек$^{-1}$. теоретич. зависимость $\eta = f(G)$ для суспензии с объемной конц-ией $V = 0{,}564$ совпадает с экспериментальной, если систему рассматривать как сочетание ньютоновских частиц водн. среды и двух видов неньютоновских частиц латекса с периодами релаксации β_2 и β_3, тогда как при повышенных G достаточно одного вида неньютоновских частиц (часть I, РЖХим, 1957, 618). Соответственно этому в $\eta = f(G)$ входят 5 параметров: a, b_2, b_3, β_2 и β_3. Роль 3-го вида частиц снижается по мере снижения V и становится пренебрежимо малой при $V < 0{,}468$. При $V < 0{,}25$ суспензии являются ньютоновскими жидкостями. Зависимость a и b_2 от V имеет тот же вид, что и в части I, тогда как для $\beta_2 = f(V)$ наблюдается различие. Использование зависимости параметров, входящих в $\eta = f(G)$, от V дает $(\eta_{(уд.)}/V_t)_{Vt\to 0} = 2{,}67$, где V_t — объемная конц-ня с учетом адсорбционного слоя. Экстраполяция $\eta \to \infty$ дает $V_t = 0{,}73$—$0{,}75$, соответствующее сплошной упаковке сферич. частиц, что согласуется с результатами части I. Б. Шахкельдян

60274. **Реология суспензий каолинита. Стрит** (The rheology of kaolinite suspensions. Street N.), Austral. J. Chem., 1956, **9**, № 4, 467—479 (англ.)

Ротационным вискозиметром измерены предельное напряжение сдвига f и пластич. вязкость η при 25° суспензий каолинита (I) с объемной конц-ией 0,0194, полученных добавлением NaOH, KOH, LiOH, $Ca(OH)_2$, или $Ba(OH)_2$ к H-I, а также цитрата Na и NaOH к Ca-I. η и, особенно, f сильно изменялись в зависимости от конц-ии c добавляемых оснований, причем в области ~5 *мэкв* на 100 *г* наблюдался резкий максимум, соответствующий точке перегиба на кривой (ζ, c). Постоянное наименьшее значение f достигается примерно при c, соответствующей наибольшему значению ζ-потенциала. При дальнейшем увеличении c обе величины почти не меняются. Поведение f в этой области определяется конкуренцией между вандерваальсовыми силами и силами отталкивания, связанными с наличием двойного слоя: f увеличивается с ростом первых и уменьшается с ростом вторых. При малых конц-иях электролитов наблюдается обратное — f симбатно с ζ. Это явление может быть объяснено наличием положительных и отрицательных участков на поверхности частиц и «биполярной» флоккуляцией. По мере нейтр-ции H-I флоккулы разрыхляются и η возрастает. Наряду с силами отталкивания, являющимися функцией ζ-потенциала, при этом играет роль также гидратация ионов. После полной нейтр-ции положительно заряженных участков в суспензии начинается дефлокуляция, приводящая к снижению вязкости. И. В.

60275. **Случай антитиксотропии. Крейн, Шиффер** (A case of antithixotropy. Crane J., Schiffer D.), J. Polymer. Sci., 1957, **23**, № 103, 93—96. Discuss. 97 (англ.; рез. франц., нем.)

Антитиксотропия (АТ) — явление, при котором повышение напряжения сдвига вызывает рост вязкости,— обнаружена в 5%-ном р-ре полиизобутилена в 1,2,3,4-тетрагидронафталине. Эффект выражен вполне определенно, но в меньшей степени, чем в р-рах полиметакриловой к-ты, исследованных Качальским. В. Мухин

60276. **Об активности ионов в коллоидных растворах. III. Изменение активности противоионов в зависимости от концентрации. Бурде, Добри-Дюкло** (Sur l'activité des ions dans les solutions colloidales. III. Variation du coefficient d'activité des ions compensateurs en fonction de la concentration. Bourdais J., Dobry-Duclaux A.), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 485—496. Discuss. 496—498 (франц.; рез. нем., англ.)

Электрометрич. методом измерена активность противоионов в кол. р-рах: Cl^- в золях гидроокисей Fe и Th и Ag^+ в р-рах Ag-солей полиакриловой к-ты, сополимеров акриловой к-ты с акриламидом (СП1), сополимеров малеиновой к-ты с акриламидом (СП2) и карбоксиметилцеллюлозы. Показано, что во всех случаях коэф. активности противоиона f и конц-ия золя c связаны ур-нием $f = 1/(1 + Kc^{1/2})$ (1). В СП1 и СП2 с различным соотношением к-ты и амида констанга K зависит от числа карбоксильных групп ϱ, приходящихся на 100 атомов С: $K = A\varrho^{3/2}$ (2), f растет с увеличением среднего расстояния между ионизирующимися группами полимера и при одинаковой конц-ии для СП2 значительно ниже, чем для СП1. Уменьшение f противоиона соответствует увеличению его связывания кол. частицей, большое различие в величинах f двух ионов отвечает селективной адсорбции. Авторы делают вывод о том, что селективность ионообменной смолы, по крайней мере по отношению к таким сильно сорбируемым ионам, как Ag^+, должна быть выражена тем сильнее, чем больше плотность мест адсорбции. Часть II см. РЖХим, 1956, 15786. И. Слоним

60277. **Диэлектрические свойства некоторых алюминиевых мыл и их растворов в толуоле. Нелсон, Гилмор, Пинк** (Dielectric properties of some aluminium soaps and of their solutions in toluene. Nelson S. M., Gilmour A., Pink R. C.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3463—3469 (англ.)

В диапазоне частот от 10 *гц* до 40 *Мгц* исследованы диэлектрич. потери (ДП) разб. р-ров ди-I и трилаурата Al (II) и триолеата Al (III) в толуоле, а также твердых I и II. ДП разб. р-ра I почти полностью обусловлены проводимостью. Добавление лауриновой к-ты и повышение т-ры увеличивают ДП. Рост вязкости ведет к возрастанию ДП, не связанных с проводимостью, которые обусловлены, видимо, заторможенным смещением ионов и аккумуляцией их у границ внутренних неоднородностей. ДП р-ров II и III полностью обусловлены проводимостью. Т. Бирштейн

60278. **Электрофорез капелек углеводорода в разбавленных растворах электролитов. Тейлор, Вуд** (The electrophoresis of hydrocarbon droplets in dilute solutions of electrolytes. Taylor Alfred J., Wood Francis W.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 4, 523—529 (англ.)

Измерена электрофоретич. подвижность u капелек декалина (I) в водн. средах различной электропровод-

ности $\varkappa$ в условиях, когда релаксационные эффекты и поверхностная проводимость практически отсутствовали. Показано, что u сильно зависит от pH: при pH 3 $u = 0$, а при pH 10 достигает 12. На основании исследования растворимости воды в углеводородах (Black и др., J. Chem. Phys., 1948, 16, 537) делается заключение, что молекулы воды вблизи поверхности I способны к образованию водородных связей с другими молекулами воды или с некоторыми ионами (OH^-). Возможно также, что вода образует квазиледяную оболочку вокруг капелек и эта оболочка адсорбирует гидроксилы за счет H-связей. В обоих случаях капелька I может рассматриваться как гигантская молекула неионизованной слабой многоосновной к-ты, которая «нейтрализуется» гидроксилами. Тогда зависимость u от pH можно рассматривать как своего рода кривую нейтр-ции капельки. С. Френкель

60279. Исследование процесса накопления влаги на поверхности железного катода при явлении электроосмоса. Чмутин М. С., Рапопорт С. Л., Уч. зап. Сталингр. гос. пед. ин-та, 1955, вып. 5, 29—40

60280. Экспериментальное исследование электровязкостного эффекта на жестких полиэлектролитах. Донне, Маргие (Etude expérimentale de l'effet électrovisqueux présenté par un polyélectrolyte rigide. Donnet J. B., Marguier P.), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 104, 601—616. Discuss., 616 (франц.; рез. англ., нем.)

Приведенная вязкость η_{red} водн. суспензий очищ. сажи (I) исследовалась при различных значениях диэлектрич. проницаемости ε, которая варьировалась добавлением этанола или изменением т-ры. Исследовалось также влияние на η_{red} добавок KCl, HCl и KOH. При уменьшении ε происходит обратимая флоккуляция (Ф) I, предотвращаемая уже очень малыми добавками KOH. В случае KCl, и в особенности HCl, увеличение ионной силы, напротив, способствует Ф. При всех воздействиях, способствующих Ф, ей предшествует увеличение η_{red}, отражающее «ограниченную Ф», приводящую к слипанию частиц I без выпадения их из р-ра. «Ограниченная Ф» является следствием сокращения Дебай-Хюккелевского двойного слоя (в данном случае до $\varkappa^{-1}$ $(0{,}7—0{,}9) \cdot 10^{-6}$ *см*), благодаря чему близкодействующие силы притяжения между частицами I начинают превалировать над кулоновскими силами отталкивания. Непосредственно наблюдаемое увеличение η_{red} обусловлено дополнительной затратой энергии (потока) на дезагрегацию слипшихся частиц. В той области ионных сил и ε, где имеет место «чистый» электрокинетич. эффект, данные для η_{red} укладываются в рамки обычной теории. Стабильность золя I прямым образом зависит от $\varkappa$ и от величины поверхностного заряда частиц Q. В данном случае $Q = 855$ протонных ед. С. Френкель

60281. Получение и титрование амфотерных полиэлектролитов. Олфри, Пиннер (Preparation and titration of amphoteric polyelectrolytes. Alfrey Turner, Jr, Pinner S. H.), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 104, 533—547 (англ.; рез. нем., франц.)

Сополимеризацией N-диметиламино-2-этил- и N-диэтиламино-2-этилметакрилата и -акрилата с акриловой, метакриловой и итаконовой к-тами получен ряд полимеров с различным отношением кислотных и основных групп, а также полярных и неполярных частей в молекуле. Все сополимеры являются амфотерными полиэлектролитами (ПЭ). Кривые потенциометрич. титрования ПЭ, полученных с акриловой и метакриловой к-тами, указывают на наличие двух не перекрывающихся областей ионизации кислых и основных групп. Рассчитаны значения pK этих групп и положение изоэлектрич. точки pI. С увеличением доли кислых групп ПЭ pI сдвигается в сторону меньших pH. Значение pI, определенное графически по кривым титрования, совпадает с рассчитанным по ур-нию $pH = pK + n \lg \alpha/(1-\alpha)$, где α — степень ионизации группы, имеющейся в ПЭ в избытке, а n — постоянная, равная 2 для полиметакриловой к-ты. По-видимому, электрич. свободная энергия ионизации не равна нулю при pH = pI. И. Слоним

60282. Теория влияния размеров противоионов на кривые титрования поликарбоксильных кислот. Кагава, Грегор (Theory of the effect of counterion size upon titration behavior of polycarboxylic acids. Kagawa Ikumi, Gregor Harry P.), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 477—483. Discuss., 483—484 (англ.; рез. нем., франц.)

Рассчитан электрич. потенциал цилиндрич. стержневидной полимерной молекулы с учетом конечного радиуса b противоиона. Благодаря этому при решении ур-ния Пуассона — Больцмана учитывается наличие вокруг макромолекулы незаряженной зоны ширины b. Получено согласие эксперим. и теоретич. значений кажущихся констант диссоциации полиакриловой к-ты с противоионами различных размеров (K^+, $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$, $(C_4H_9)_4N^+$). С. Френкель

60283. Рассеяние света высокомолекулярными полифосфатами. Саини, Троссарелли (Light scattering of polyphosphates of high molecular weight. Saini Guido, Trossarelli Luigi), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 104, 563—574 (англ.; рез. нем., франц.)

Измерена интенсивность светорассеяния и характеристич. вязкость $[\eta]$ фракции полифосфата Li (I) с мол. весом M 10^6, растворенной в 0,025—0,4 M р-рах LiCl. С увеличением ионной силы μ р-ров от 0,025 до 0,4 среднеквадратичное расстояние между концами молекулы I $(\overline{r_d^2})^{1/2}$ убывает с 2040 до 1245 A, $[\eta]$ — с 20,7 до 4,2 (100 *мл/г*) и 2-й вириальный коэф. A_2 — с $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ *см*^{3}*г*$^{-2}$*моль* до 0. В указанном ряду μ зависимость $[\eta]$ от $(\overline{r_d^2})^{1/2}$ подчиняется известному соотношению Фокса — Флори. При $A_2 = 0$, когда термодинамич. взаимодействие I с р-рителем отсутствует, отношение $(\overline{r_d^2})^{1/2} \equiv (\overline{r_0^2})^{1/2}$ (индекс «о» соответствует свободному внутреннему вращению звеньев макромолекулы I) к $M^{1/2}$ равно $1{,}24 \cdot 10^{-8}$ *см* — значительно больше, чем для других полиэлектролитов. Теоретич. значение $(\overline{r_0^2})^{1/2}$ для I равно (при данном M) 336 A, т. е. вчетверо меньше, чем эксперим. Эти данные указывают на значительную жесткость цепей I. Обсуждена зависимость A_2 и коэф. набухания Флори α и μ. Эксперим. результаты лучше всего согласуются с теорией Флори, однако и здесь имеют место серьезные расхождения между эксперим. и вычисленными значениями α, вероятно, обусловленные неучитываемым понижением активности противоионов в пределах мол. клубка I. С. Френкель

60284. Измерение растворимостей малорастворимых жидкостей в воде или водных растворах детергентов с применением неионных поверхностноактивных веществ. Хаяси, Сасаки (Measurement of solubilities of sparingly soluble liquids in water and aqueous detergent solution using non-ionic surfactant. Hayashi Makoto, Sasaki Tsunetaka), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 8, 857—859 (англ.)

Определена растворимость изоамилового спирта (I), *н*-бутилового спирта (II) и бензола (III) в воде с применением неионогенного детергента твин 80 (IV). Приготовляют ряд смесей I с р-ром IV определенной конц-ии c и измеряют их мутность. Экстраполируя к нулевой величине мутности, определяют растворимость I в р-ре IV. Строят график растворимости I в

зависимости от c и, экстраполируя к $c = 0$, находят растворимость I в воде. Аналогично поступают с II. Мутность в системе III — IV — вода меняется с конц-ией III нелинейно, что затрудняет экстраполяцию. Авторы в этом случае использовали не чистый IV, а смесь спирта с IV. Найденные величины растворимости близки к литературным данным. И. Слоним

60285. **К вопросу о взаимодействии агар-агара со спиртами. Руди В. П., Морозов А. А.** (Да пытання аб узаемадзеянні агар-агара са спіртамі. Рудзі В. П., Марозаў А. А.), Весці АН БССР, сер. фіз.-техн. н., Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. н., 1956, № 4, 111—118 (белорусск.)

Для выяснения механизма взаимодействия различных фракций агара (I) изучено влияние нормальных спиртов (С) от метилового до амилового, рассматриваемых как модель легкорастворимой фракции I, на свойства золей и гелей I. Набухание I в водн. р-рах уменьшается с увеличением конц-ии С (c), а растворимость I — повышается. При смачивании гелей I водн. р-рами I в бензольной среде краевой угол уменьшается с ростом c, что свидетельствует об увеличении гидрофильности. Электрокинетич. потенциал гелей I уменьшается при введении С и электропроводность возрастает из-за вымывания зольных примесей из I. Гели I, приготовленные с добавкой С, обладают тем меньшим граничным напряжением сдвига, чем больше углеводородная цепь С. Вязкость р-ров I увеличивается при прибавлении С. Сделан вывод о том, что взаимодействие I с С и взаимодействие между фракциями I идет по месту углеводородных гидрофобных частей макромолекул. И. Слоним

60286. **О влиянии температуры на скорость пептизации гидрофильных гелей. Бузаг, Вольфрам,** (A hőmérséklet hatása hidrofil gélek peptizációsebességére. Buzágh Aladár, Wolfram Ervin), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 11-12, 390—395 (венг.; рез. нем.)

Измерена скорость пептизации гелей гидроокисей Fe, Al и Cr и берлинской лазури при 0°—50°; в качестве пептизаторов применяли р-ры HCl, $FeCl_3$, $AlCl_3$, NaOH и K_2CrO_4. Кинетика пептизации описывается S-образными кривыми, в согласии с выведенными автором ранее (Buzàgh A., Kolloid = Z., 1928, **44**, 156) ур-нием $-d(x_\infty - x)/dt = (k + k't)(x_\infty - x)$, где x и x_∞ — пептизированные кол-ва в момент времени t и предельное, k и k' — постоянные. С увеличением конц-ии пептизатора и т-ры скорость пептизации возрастает. Одновременно точка перегиба S-образной кривой сдвигается в сторону меньших t и, наконец, исчезает. В этом случае кинетика пептизации описывается ур-нием мономолекулярной р-ции: $-d(x_\infty - x)/dt = k(x_\infty - x)$. Постоянная k меняется с т-рой по ур-нию Аррениуса, теплота активации пептизации порядка 10 *ккал/моль*. И. Слоним

60287. **О силах, вызывающих усадку гелей при высыхании. Остриков М. С., Пахомов С. И., Синельников Н. П.** (Аб сілах, выклікаючых усадку геляў пры высыханні Остырыкаў М. С., Пахомаў С. І., Сінельнікаў Н. П.). Весці АН БССР, сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. н., 1956, № 4, 119—131 (белорусск.)

Разработан метод измерения сил капиллярной контракции σ_k, возникающих на поверхности высыхающего геля, и измерена величина σ_k на поверхности 15%-ных гелей желатины. Показано, что при высыхании гелей, имеющих вогнутую поверхность, давление внутри них значительно ниже атмосферного, что ведет, в конце концов, к образованию кавитаций. Величина σ_k достигает тысяч *г/см*. В геле с выпуклой поверхностью давление при высыхании повышается. В присутствии формальдегида, увеличивающего межмолекулярное взаимодействие, σ_k возрастает. Кусок геля куб. формы вследствие разницы геометрич. и аэродинамич. условий высыхает неравномерно: интенсивнее всего — по углам и наименее интенсивно — в центрах граней. В результате разности σ_k происходит деформация геля и высохший кусок приобретает характерную форму с впадинами посредине граней. Шарообразный гель сохраняет свою форму при высыхании, но и в нем давление сначала повышается, а затем падает ниже атмосферного. И. Слоним

60288. **Диффузия с образованием осадков в гелях. Случай образования периодических осадков. Сальвиньен** (Diffusion avec précipitation dans les gels. Cas des précipitations périodiques. Salvinien J.), Publs scient. et techn., Ministère air. N. T., 1956, № 59, 57—67 (франц.)

Сводка работ автора. И. С.

60289. **Стагоскопические исследования ритмики некоторых аминокислот и других органических соединений. Соле** (Stagoskopische Untersuchungen über die Rhythmik einiger Aminosäuren sowie anderer organischer Verbindungen. Solé Alphons), Kolloid-Z., 1957, **151**, № 2, 126—136 (нем.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 16082; 21407; 1956, 15799) исследованы центробежные и центростремительные стагограммы ряда органич. соединений. Н. Фукс

60290. **Осмометрия на мембранах, проницаемых для растворенных веществ. Ставерман, Палс, Крёйссинк** (Osmometry with membranes permeable to solute. Staverman A. J., Pals D. T. F., Kruissink Ch A.), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 57—68. Discuss. 68 (англ.; рез. франц., нем.)

Произведены осмометрич. опыты с р-рами нефракционированного полистирола с мембранами (Мб) различной степени проницаемости; одновременно определялись осмотич. давление П и «коэф. избирательности» (равный отношению проницаемостей Мб для растворенного в-ва и для р-рителя), причем найдено, что состояние истинного равновесия на Мб, частично проницаемых для легких фракций полимера, не достигается даже на протяжении нескольких дней. Экстраполяция к $t \to 0$ на основе опытов короткой продолжительности показывает, что предельное значение $П_0$ меньше теоретич., вычисленного классич. методом равновесной термодинамики, с учетом частичной проницаемости Мб. Более соответствуют опытным данным значения П, вычисленные с применением методов термодинамики неравновесных процессов. В. Анохин

60291. **Диффузия растворенных газов через мембраны из различных высокополимеров. II. Диффузия кислорода. Влияние температуры. Риус, Тордесильяс** (Difusion de gases disueltos a traves de membranas de diversos polimeros. II. Difusión oxigeno. Influencia de la temperatura, Ríus A., Tordesillas I. M.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1956, Р52, № 7—8, 491—498 (исп.; рез англ.)

Из описанных в части I (РЖХим, 1956, 43385) опытов вычислены энергии и энтропии активации процесса диффузии кислорода через мембраны Н. Фукс

60292. **Физико-химическое исследование пылей. VII. Влияние кислот на растворимость кремнистых пылей. VIII. Некоторые сорбционные свойства кремнистых пылей. Гибб, Ритчи** (Physicochemical studies on dusts. VII. The effect of acids on the solution properties of silicious dusts. VIII. Some sorption properties of silicious dusts. Gibb J. G., Ritchie P. D.), J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 9, 473—483; 483—487 (англ.)

VII. После 48-часовой обработки 1 н. HCl тонкоизмельченного горного хрусталя его растворимость в боратном буфере (ББ), pH 7,5, уменьшается, что связано с удалением легкорастворимого поверхностного слоя, образующегося на частицах при размоле. Напротив, после кислотной экстракции кремнистых пылей, содержащих свободный и связанный SiO_2 и примеси, напр. измельченного песчаника, ортоклаза, оливина и др., их растворимость увеличивается, что объясняется удалением Al_2O_3, подавляющего растворение SiO_2. Кроме того, при кислотной обработке происходит адсорбция ионов H^+ на тех местах поверхности, с которых удаляются примеси. Адсорбированные ионы H^+ притягивают из ББ большое кол-во OH-групп с последующим образованием растворимой кремневой к-ты. ИК-спектры тонкоизмельченного песка до и после экстракции к-той не имеют полос, характерных для OH-групп; очевидно, при кислотной обработке не происходит гидратации поверхности.

VIII. Удаление поверхностного слоя с частиц тонкоизмельченного горного хрусталя или кварцевого стекла 40%-ной HF и с частиц тонкого песка ББ уменьшает адсорбцию на них метиленовой сини. Очевидно, аморфный кремнезем обладает большей сорбционной активностью, чем кристаллич. ядро частицы. В случае аморфного измельченного стекла большая адсорбционная активность поверхности связана, повидимому, с более открытой структурой поверхностного слоя. После обработки песка 1 н. HCl адсорбция метиленовой сини уменьшается, так как ионы H^+ отталкивают катионы красителя. Часть VI см. РЖХим, 1956, 28723. И. Слоним

60293. Чистота мелких частиц NaCl, осажденных в электрическом поле. Зеггерен, Шрейбер, Бенсон (The purity of small sodium chloride partioles prepared by electrostatic precipitation. Zeggeren F. van, Schreiber H. P., Benson G. C.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 10, 1501—1505 (англ.)

Как показано ранее (РЖХим, 1956, 15744), образование $NaNO_3$ при электростатич. осаждении NaCl в атмосфере N_2 с примесью O_2 приводит к неправильным результатам при определении поверхностной энтальпии кристаллов NaCl путем измерения теплоты растворения. Дым NaCl получался методом (РЖХим, 1956, 43633). Установлено увеличение содержания $NaNO_3$ при повышении осаждающего напряжения (6—15 *кв*) и содержания O_2 в N_2 (0,05—18%). При содержании O_2 0,05% и 8 *кв* содержание $NaNO_3 < 0,5\%$. С. Янковский

60294. Определение кривых распределения размеров капель при распылении жидкости форсунками. Ранз, Хофелт (Determining drop size distribution of a nozzle spray. Ranz W. E., Hofelt Clarence, Jr), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 2, 288—293 (англ.)

Для приближенной оценки распределения размеров капель (К), образуемых при работе форсунки (в основном К диам. 50—150 μ), предложен двухступенчатый импактор типа Мея, но значительно более крупный, с горизонтальным движением тумана в прямоугольных щелях, достаточно высоких для предотвращнеия гравитационного оседания. Измеряются объемы жидкости, осевшей в каждой ступени при нескольких скоростях потока, и строится интегральная кривая распределения, достаточно полная для определения медианного диаметра К. В. Дунский

60295. Определение количества вещества менее 10^{-6} *г* посредством электростатической зарядки. Штраубель (Die Dosierung von Substanzmengen unter 10^{-6} g mittels elektrostatischer Aufladung für Zwecke der Mikroanalyse. Straubel Harald), **Z. Elektrochem., 1956, 60, №** 9-10, 1033—1036 (нем.)

Взвешенная заряженная частица (Ч) помещается в переменное электростатич. поле между двумя параллельными проводами, соединенными на концах и образующими замкнутый контур, подключенный к вторичной обмотке трансформатора частотой 50 *гц* и напряжением 10—15 *кв*. По мере увеличения напряженности поля *H* Ч сначала совершает колебания в плоскости контура перпендикулярно проводам, затем эти колебания затухают, Ч остается неподвижной (переходный режим) и при дальнейшем росте *H* начинает колебаться перпендикулярно плоскости контура. На оси контура, параллельной проводам, $H = 0$, и при наклонном контуре Ч движется вдоль этой оси под действием силы тяжести. При малых наклонах контура скорость движения Ч *v* по оси мала (что облегчает измерения) и соответствует закону Стокса. На этом основан способ измерения массы Ч. Необходимый для измерений переходный режим достигается при определенной величине отношения заряда Ч к ее массе q/m. q Единичной Ч измеряется по скорости ее движения в постоянном поле при горизонтальном контуре. В. Дунский

60296 К. Наука о коллоидах. Физика, химия и технология. Мак-Бейн Перев. с англ. (Ciencia de los coloides. Física, química, u técnica. McBain James W. Trad. del ingl. Barcelona, 1956, 467 p., il., 108. 00 pesos) (исп.)

60297 К. Наука о коллоидах. Теория и применения. Том 1. Манегольд (Allgemeine und angewandte Kolloidkunde. Bd 1. Manegold Erich. Heidelberg, Straßenbau, Chem. und Techn. Verl. Ges., 1956, 925, XII S., 260. DM) (нем.)

60298 К. Коллоидная химия. Том 1. Келмер (Chimie coloidală. Vol. 1. Kelmer I. Inst. ştiinţe econ. şi planificare. Bucureşti, 1956, 103 p., il., 11,70 lei) (рум.)

60299 К. Молекулярное течение газов. Паттерсон (Molecular flow of gases. Patterson Gordon Neil. New York, Wiley; London, Chapman and Hall, 1956, x, 217 pp, ill., 60 sh.) (англ.)

См. также: Раздел **Химия высокомолекулярных соединений и рефераты:** Физ.-хим. исследования пылей 60861. Определение мутности 60989

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

60300. Разделение лантанидов при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты («энта — кислоты»). Часть VI. Ионообменные исследования тяжелых и средних лантанидов и иттрия. Марш (The separation of the lanthanons with the aid of ethylenediamine-tetra-acetic acid («enta acid»). Part VI. Ionexchange studies of the heavy and middle lanthanons and yttrium. Marsh J. K.), J. Chem. Soc., 1957, March, 978—982 (англ.)

Метод разделения основан на взаимодействии этилендиаминтетраацетатов лантанидов в р-ре со смесью Cu- и H-форм смолы дауэкс-50. Слой смолы,

содержащий лантаниды, помещают над слоем из смеси 2 ч. Cu- и 1 ч. H-формы смолы и элюируют 2%-ным р-ром этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) с pH 8,8. Первое элюирование дает только предварительное разделение смеси на фракции. Поэтому элюат подвергают дополнительной переработке на смешанной колонке после его подкисления 0,5 н. HCl и отфильтровывания выделившейся I через 2—3 дня. Полученные фракции снова сорбируются смолой. Элюирование обычно производится при т-ре $\leqslant 70°$ и длится 30—40 час. Тяжелые и средние лантаниды этим методом получают в чистом виде и с хорошим выходом. Отделение же Dy от Y весьма затруднительно. Поэтому ионообменному разделению смеси тяжелых лантанидов, полученной из гадолинита, предшествует выделение большей части Y путем кристаллизации основного нитрата. Элюирование начинают 1,5%-ным р-ром I с pH 8,8. С появлением лантанидов в элюате конц-ию I повышают до 2% и продолжают элюирование при 80°. На кривой элюирования друг за другом следуют максимумы для Yb, Tm, Er, Ho и Dy. Приведено описание методов очистки Er, Ho, Lu, Tm, Gd, Tb и Y. Часть V см. РЖХим, 1955, 42778.
Н. Полянский

60301. Получение металлического титана методом пленочного кипения. Питерсон, Бромли (Preparation of metallic titanium by film boiling. Petersen A. W., Bromley L. A.), J. Metals, 1956, 8, № 2, Sec. 1, 284—286 (англ.)

Метод получения чистого Ti по Ван-Аркелю и Де-Буру, состоящий в термич. разложении пара TiJ_4 и осаждении Ti на нагреваемой электричеством нити, усовершенствован путем осуществления пленочного кипения жидкого TiJ_4 на нагретой нити с последующим осаждением Ti на нити и удалением из сферы р-ции газообразного йода. Скорость осаждения при этом больше, а расход энергии меньше, чем в процессе Ван-Аркеля.
Из резюме авторов

60302. Применение пербората натрия при получении хлорита натрия. Мехта, Мехта (Use of sodium perborate in the preparation of sodium chlorite. Mehta S. M., Mehta D. J.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A44**, № 6, 392—397 (англ.)

Изучено использование р-ции ClO_2 с водн. р-рами $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ (I) для получения $NaClO_2$ (**II**). Выход II не зависит от т-ры в пределах 15—35° и в разб. (0,05—0,2 *M*) р-рах достигает 62,5%; при увеличении конц-ии р-ра выход уменьшается из-за частичного разложения II. Прибавление H_2O_2 и H_3BO_3 не увеличивает выхода II. Значительное повышение выхода (до 96—97%) достигается при подщелачивании реакционной смеси NaOH или бурой. Такой же выход II может быть получен при р-ции ClO_2 с р-ром H_2O_2 и буры, но применение смесей I с бурой или I с NaOH предпочтительнее из-за большей устойчивости I в щел. среде.
И. Слоним

60303. О новой полиморфной модификации гидроокиси кадмия. Глемзер, Хаушильд, Рихерт (Über eine neue polymorphe Modifikation des Cadmiumhydroxyds. Glemser Oskar, Hauschild Ulrich, Richert Hans), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 1-2, 58—67

При гидролизе диметил-, диэтил- или дипропилкадмия в 96%-ном C_2H_5OH при т-ре от −10 до 0° образуется полиморфная модификация $Cd(OH)_2$, для которой авторы предлагают название γ-$Cd(OH)_2$ (I). Для известной модификации, имеющей двухслойную решетку, производную от типа *C*6, предложено название α-$Cd(OH)_2$, для кристаллов со структурой типа *C*6—β-$Cd(OH)_2$ (II). Образующийся по р-ции $Cd(CH_3)_2 + 2H_2O = Cd(OH)_2 + 2CH_4$ I представляет собой бесцветный порошок. Величина собранных в агрегаты кристаллов, по данным электронномикроскопич. измерений, составляет 500—3000 А; $d_4^{25} = 4{,}81$. I легко растворяется в разб. к-тах, определенная по электропроводности растворимость в воде равна $\sim 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, т. е. меньше, чем у **II**. I несколько менее устойчив, чем **II**; при нагревании в воде при 150° переход I → II завершается за 4 суток. В вакууме при $p_{H_2O} = 10$ *мм* рт. ст. I при 115° разлагается на CdO и H_2O. Снят ИК-спектр I, а также аналогичного дейтериевого соединения. Рассчитанное по ИК-спектру I расстояние O — O равно 2,74А, для Cd — O найдены 2 расстояния: 2,37 и 2,40А; в II расстояние O — O равно 2,98А. Рентгенограммы I и II различны.
И. Слоним

60304. Влияние pH на полимеризацию кремневой кислоты. Гото (Effect of pH on polymerization of silicic acid. Goto Katsumi), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 1007—1008 (англ.)

Вычислена константа скорости р-ции полимеризации кремневой к-ты при pH 7—10 из скорости исчезновения молекулярно диспергированной SiO_2 в предположении, что р-ция полимеризации — р-ция 3-го порядка относительно конц-ии мол. SiO_2. Значения константы возрастают линейно с ростом pH; это показывает, что полимеризация протекает быстрее при более высоких pH. По времени, требующемуся для полной деполимеризации частиц колл. SiO_2, полученной при различных pH, установлено, что бóльшие частицы образуются при более высоких pH. Из резюме автора

60305. Исследование получения оксалата титана. Бхатнагар, Банерджи (Studies on the preparation of titanium oxalate. Bhatnagar P. P., Banerjee T.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B — C) 15**, № 12, B715—B720 (англ.)

Нейтр-цией р-ра титанилсульфата содой при 10° и pH 6 и последующей промывкой осадка водой получен чистый препарат $Ti(OH)_4$ (**I**). С целью получения оксалата Ti изучено взаимодействие I с $H_2C_2O_4$ (**II**). Измерение электропроводности в системе I — II и потенциометрич. титрование р-ров I и II щелочью указывает на образование лишь $TiO \cdot C_2O_4$ (**III**), который частично гидролизуется в р-ре по ур-нию $III + 3H_2O \rightleftarrows I + II$; как показано опытами по диализу, I выделяется при этом в колл. форме. Избыток II подавляет гидролиз. При добавлении абс. спирта к р-ру, стабилизированному избытком **II**, **III** выпадает в осадок. Выход **III** увеличивается при подогревании до 50—60° и увеличении общего объема р-ра, но и в этом случае не превышает 40—42%; выпавший осадок **III** промывают абс. спиртом и сушат при 105°. Осаждение **III** ацетоном дает выход до 90%, но препарат загрязняется коагулирующимся колл. I. И. Слоним

60306. Самопроизвольное взрывное разложение нитрозилперхлората. Гердинг, Хак (Explosieve spontane ontleding van nitrosylperchloraat. Gerding H., Haak W. F.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 16, 282—283 (гол.)

Сообщается о случае взрыва хранившегося несколько лет сосуда с $NOClO_4$, возможно, обусловленном действием солнечного света, богатого УФ-лучами (ясная холодная погода ранней весной). $NOClO_4$ не считается взрывоопасным при обычной т-ре. Он начинает разлагаться при 100° на ClO_2, N_2O_5 и O_2; слабые взрывы наблюдаются при 115—120°, вероятно, вследствие разложения образовавшейся ClO_2. В. Михайлов

60307. Об окисле серы S_2O. I. Его идентификация как главной составной части «моноокиси серы» Шенка. Меши, Майерс (Disulfur monoxide. I. Its identification as the major constituent in Schenk's «sulfur monoxide». Meschi David J., Myers Rollie J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 24, 6220—6223 (англ.)

Исследован продукт, образующийся при пропускании электрич. разряда через смесь S и SO_2, который, по мнению Шенка и ряда других авторов (Schenk P. W., Chem. Z., 1943, **67**, 273), представляет собой «моноокись серы» (смесь SO с S_2O_2). На основе результатов масс-спектрографич. исследования, изучения стехиометрич. соотношений и определений мол. веса авторы приходят к выводу, что исследованный продукт является смесью S_2O и SO_2. В этой смеси, по мнению авторов, возможно содержание небольших кол-в SO, но не S_2O_2. И. Рысс

60308. Новое полимерное соединение серы с азотом. Стоун, Нилсен (A new polymeric sulfur-nitrogen compound. Stone Bob D., Nielsen Morris L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1264—1265 (англ.)

При р-ции CH_3NH_2 с р-ром SCl_2 в гексане образуются $CH_3NH_2 \cdot HCl$, не идентифицированное неустойчивое желтое масло, вероятно $(CH_3NS)_4$, и пластич. полимер $(CH_3NS)_x$ (I), мол. вес которого зависит от условий процесса; наименьший мол. вес I равен 600. И. Рысс

60309. Термическое разложение водной хромовой кислоты и некоторые свойства образующихся твердых фаз. Теймер, Дуглас, Старицкий (The thermal decomposition of aqueous chromic acid and some properties of the resulting solid phases. Thamer B. J., Douglass R. M., Staritzky E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 547—550 (англ.)

Изучено разложение водн. р-ра хромовой к-ты (**I**) при 300 и 325° в закрытых сосудах из нержавеющей стали при равновесном давлении O_2 от 50 до 200 *атм*. При разложении на стенках образуются твердые осадки CrO_2 и $HCrO_2$. Учитывая, что степень полимеризации **I** в условиях опытов была $\gg 2$, авторы предлагают ур-ние термич. разложения **I**: $nH^+ + (HCrO_4)_n^{n-} = nHCrO_2$ (тв.) $+ (3n/4)O_2$ (газ) $+ (n/2)H_2O$ (жидк.). Кинетика разложения при 300° отвечает р-ции 1-го порядка, а при 325° — примерно $1\,^1/_2$ порядка. Рентгенограммы образующегося CrO_2 указывают на структуру типа касситерита, ф. гр. $P4_2/mnm\,(D_{4h}^{14})$, параметры a 4,421 ± ± 0,002, c 2,916 ± 0,001 А, ρ (рент.) 4,89. $HCrO_2$ образуется в виде темных коричнево-красных кристаллов, собранных в друзы. Кристаллы размером до десятых долей миллиметра оптически отрицательно одноосны; ф. гр. $R\bar{3}m\,(D_{3d}^{5})$; параметры ромбоэдрич. ячейки: $a = 4,787 \pm 0,005$ А, α 36,3 ± 0,1°, ρ (рент.) 4,10, ρ 4,11, $Z = 1$. И. Слоним

60310. Получение гексагидрата перхлората трехвалентного родия. Эрс, Форрестер (The preparation of rhodium (III) perchlorate hexahydrate. Ayres Gilbert H., Forrester John S.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **3**, № 6, 365—366 (англ.)

Для получения $Rh(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (I) р-р 2 *г* $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ в 25 *мл* H_2O и 30 *мл* 72%-ной $HClO_4$ (II) упаривали до объема 25 *мл* (промежуточно выделялся красно-коричневый осадок, вероятно хлороперхлората, растворявшийся при дальнейшем испарении); после прибавления 10 *мл* **II** р-р упаривали до объема 10—15 *мл*; при охлаждении р-ра выделились иглы **I**, промытые холодной **II** и высушенные при 110°. **I** кристаллизуется в гранецентр. куб. сингонии, a 11,16 ± ± 0,02 А. Предположено, что **I** обладает структурой типа $(NH_4)_3FeF_6$. И. Рысс

60311. О кислых сульфитах рубидия и цезия. Зимон, Вальдман (Über die sauren Sulfite des Rubidiums und Cäsiums. Simon A., Waldmann K.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 2, 33—34 (нем.)

$MHSO_3$, где M — Rb (I) или Cs (II), выделяются при охлаждении до 20° насыщ. SO_2 50%-ных р-ров M_2SO_3. Образование **I** и **II**, а не $M_2S_2O_5 \cdot H_2O$ доказано наличием характерных для связи H — S частот соответственно 2615 и 2571 *см*$^{-1}$ в спектрах комб. расс. твердых **I** и **II**. Спектры р-ров **I** и **II** идентичны спектрам р-ров кислых сульфитов Na и K и указывают на равновесие $S_2O_5^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HSO_3^-$. Кристаллизация **I** и **II** из р-ров объяснена тем, что **I** и **II** имеют меньшие произведения растворимости, чем $M_2S_2O_5$. И. Рысс

60312. О составе и свойствах боридов элементов первой и второй групп периодической системы. Марковский Л. Я., Кондрашев Ю. Д., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 1, 34—41

Попытки синтеза борида Li подтвердили его существование, но не позволили определить его состав и строение. При нагревании B с Zn и Cd не происходит образования боридов, наблюдается только внедрение B в решетку Zn. Дан обзор литературных данных о боридах металлов главных и побочных подгрупп **I** и **II** групп периодической системы и об образовании боранов при гидролизе боридов. И. Рысс

60313. О возможности получения металлокерамических твердых сплавов на основе боридов хрома, титана и вольфрама. Искольдский И. И., Богородская Л. П., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 2, 177—185

Получение металлокерамич. твердых сплавов на основе боридов Cr, Ti и W с применением в виде цементирующих металлов Co, Ni и Fe невозможно, так как эти металлы реагируют с боридами Cr и Ti. Не удалось доказать, что бориды Cr и Ti образуют хим. соединения и твердые р-ры с карбидом W, а также боридом W. Металлы Fe, Ni, Co и W образуют соединения с боридами металлов, по-видимому, тройные борометаллич. соединения. Из резюме авторов

60314. К вопросу о состоянии боратов в водном растворе. Шварц Е. М., Вимба С. Г., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 23—29

Изучены электропроводность и депрессии точки замерзания различных р-ров боратов в воде и 3%-ной борной к-те с целью определения состояния боратов в водн. р-рах. Устойчивым ионом боратов щел. металлов является BO_2^-, способный превращаться при добавке H_3BO_3 в ион полибората, видимо, в $B_5O_8^-$. У боратов щел.-зем. металлов устойчивым ионом в 3%-ном р-ре H_3BO_3 является $B_6O_{10}^{2-}$. Последний разлагается в водн. р-ре с выделением H_3BO_3. Монобораты щел.-зем. металлов в разб. водн. р-рах разлагаются на соответствующую гидроокись и H_3BO_3. Бораты тяжелых металлов обладают различной устойчивостью в 2%-ном р-ре H_3BO_3, а в 3%-ном р-ре H_3BO_3, очевидно, устойчив лишь ион $B_6O_{10}^{2-}$. Резюме авторов

60315. Химия соединений переменного состава. IV. Система тантал — селен. Ария С. М., Заславский А. И., Матвеева И. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 9, 2373—2375

Спеканием тщательно растертой смеси металлич. Ta с Se при 900° в кварцевых ампулах в вакууме получены препараты селенидов Ta. Препарат состава $TaSe_{2,07}$ нагревали в вакууме; при 500—850° состав препарата практически соответствует ф-ле $TaSe_{2,00}$, начиная с 900° происходит быстрый распад селенида. Упругость пара Se быстро уменьшается при приближении состава препарата к $TaSe_{2,00}$. Плотность препаратов состава $TaSe_{1,04}$, $TaSe_{1,58}$ и $TaSe_{2,00}$ при 20° равна соответственно 10,18; 9,05 и 8,46. Рентгенографич. исследование системы Ta — Se показывает, что в интервале Ta — $TaSe_{1,0}$ никаких соединений не наблюдается. Низший по содержанию Se селенид Ta имеет область гомогенности $TaSe_{1,0}$ — $TaSe_{2,0}$ (α-фаза). Параметры решетки при переходе от $TaSe_{1,0}$ к $TaSe_{2,0}$ изменяются незначительно; уменьшение относительного

содержания Ta в α-фазе и уменьшение плотности происходит в основном за счет выхода атомов Ta из решетки. Линии свободного Se обнаруживаются лишь при составе $TaSe_4$; наряду с α-фазой в системе Ta — Se существуют и высшие селениды, относящиеся, вероятно, к типу соединений, которые не принадлежат к обычным соединениям переменного состава. Отмечается сходство систем Ta — Se и Ta — S. Часть III см. РЖХим, 1957, 50658. И. Слоним

60316. Исследования поли- и метафосфатов. VII. Применение ионообменной хроматографии для выделения некоторых полифосфатов: тетра-, пента-, гекса-, гепта- и октафосфатов. Буш, Эбель (Recherches sur les poly et métaphosphates. VII. Application de la chromatographie par échange d'ions à l'isolement de certains polyphosphates: tétra-, penta-, hexa-, hepta-, et octaphosphates. Busch Norbert, Ebel Jean-Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 486—487 (франц.)

Подлежащая разделению смесь стекловидных полифосфатов (ПФ), не содержащая циклич. орто- или метафосфатов, получена нагреванием смеси ПФ и метафосфатов. Для разделения смесь ПФ растворяют в буферном р-ре с pH 6,8, содержащем 0,18 *моль/л* NaCl и 0,005 *моль/л* малеата Na. Р-р вводят в верхнюю часть колонки, заполненной анионитом дауэкс 1 × 10 с зернами размером 0,074—0,15 *мм*; высота слоя анионита 40 *см*. Тем же р-ром начинают элюирование ПФ, но постепенно повышают конц-ию NaCl. При элюировании пиро-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта и октафосфатов конц-ию NaCl доводят соответственно до 0,18; 0,19; 0,21; 0,23; 0,26; 0,28 и 0,30 *моль/л* и достигают этим четкого разделения смеси на компоненты. Более высококонденсированные фосфаты дают максимумы на кривой элюирования, но их полное разделение не удается. Выделение отдельных ПФ из элюатов осуществляют их осаждением 1%-ным р-ром хлоргидрата бензидина. Полученный осадок отделяют центрифугированием, промывают водой и готовят водн. суспензию. К суспензии добавляют NaOH до pH 8, экстрагируют выделившийся бензидин хлороформом и в водн. фазе получают чистые ПФ Na, которые, в случае необходимости, осаждают абс. спиртом. Если необходимо выделить какой-нибудь определенный ПФ, его предварительно концентрируют фракционированным осаждением органич. основаниями, а затем хроматографируют. Часть VI см. РЖХим, 1957, 4091.
Н. Полянский

60317. О пиролизе арсенатов и фосфатов. Герен, Массон, Артюр (Sur la pyrolyse des arséniates et des phosphates. Guérin Henri, Masson Jeannine, Artur André), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 545—547 (франц.)

На основании рассмотрения литературных данных о термич. поведении арсенатов Ni и фосфатов Ca, Ba, Mg, Ni, Co и Al сделан вывод о возможности применения метода фракционированного пиролиза для исследования этих соединений. Н. Красовская

60318. Об условиях образования и свойствах β-вольфрама. Дальнейшее исследование восстановления трехокиси вольфрама. Мильнер, Хегедюш, Шашвари, Нейгебауэр (Über die Bildungsbedingungen und Eigenschaften des β-Wolframs. Weiterer Beitrag zur Reduktion des Wolframtrioxyds. Millner T., Hegedüs A. J., Sasvari K., Neugebauer J.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 289, № 5-6, 288—312 (нем.)

Продолжено исследование восстановления WO_3 водородом (РЖХим, 1957, 44313) и изучены свойства образующегося при этом β-W. Для получения чистого β-W в кол-вах 5—10 *г* восстанавливают чистый WO_3 в Ni-лодочке, помещенной в кварцевую трубку, в токе H_2 4 часа при 450° и 30 мин. при 500°. Получаемый β-W пирофорен, для превращения его в устойчивый на воздухе препарат после охлаждения пропускают 20 мин. N_2, содержащий 1—2% O_2. Термогравиметрич. и рентгенографич. анализы подтверждают, что β-W представляет собой не металлич. окисел и не гидрид, а чистый металл. Подтверждена структура β-W: ф. гр. *Pm3n*, параметр решетки 5,037 А, ρ = 19,1. В токе N_2 + 3% O_2 β-W окисляется уже при комнатной т-ре до состава $WO_{0,26}$ — $WO_{0,31}$. При повышении т-ры до 30, 110, 200, 220 и 350° получены препараты состава соответственно $WO_{0,67}$; $WO_{1,06}$; $WO_{2,05}$; $WO_{2,31}$ и WO_3 с плотностью соответственно 13,7; 11,3; 8,7; 8,0 и 7,3. Термогравиметрич. исследованием установлено, что восстановление WO_3 при т-ре > 380° идет по ур-нию $WO_3 + 0,1\ H_2 \rightleftarrows WO_{2,90} + 0,1\ H_2O$ и > 440° по ур-нию $WO_{2,90} + 2,9H_2 \leftrightarrows \beta\text{-}W + 2,9H_2O$. При т-ре β → α превращения W (630°) и выше восстановление $WO_{2,90}$ идет также до α-W и сопровождается гетерог. р-циями образования WO_2 и $WO_{2,72}$. Составлена кинетич. фазовая диаграмма получаемых продуктов и схема возможных р-ций при восстановлении WO_3. И. Слоним

60319. Замечания о термическом разложении основных карбонатов никеля. Франсуа-Россетти, Шартон, Имелик (Remarques sur la décomposition thermique des carbonates basiques de nickel. Francois-Rossetti Jeannine, m-me, Charton Marie-Thérèse, m-lle, Imélik Boris), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 614—615 (франц.)

Сравнение кривой зависимости потери в весе от т-ры с данными дифференциального термич. анализа позволяет утверждать, что термич. разложение основного карбоната Ni протекает следующим образом: при нагревании до т-ры ~ 300° происходит удаление адсорбированных продуктов (в основном H_2O), сопровождающееся поглощением тепла; при т-ре > 300° начинается разложение карбоната, сопровождающееся выделением CO_2 и H_2O и образованием окиси Ni. Этому процессу на кривой дифференциального термич. анализа при 350° соответствует эндотермич. эффект. Н. Красовская

60320. Четырехкоординированный комплекс двухвалентной меди с тетраэдрическим расположением валентностей меди. Лайонс, Мартин (A four-coördinated copper (II) complex with a tetrahedral disposition of the copper valences. Lions Francis, Martin Kenneth V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1273—1275 (англ.)

dl-2,2′-диамино-6,6-диметилдифенил (I) расщеплен на антиподы с помощью *d*-винной к-ты; для *l*-I и соответственно *d*-I т-ры плавления равны 155—156 и 157°, $[M]^{20}D$ в 0,3 н. HCl — 73,8 и +73,8°. Конденсацией I с салициловым альдегидом в кипящем спирте получены *dl*-,*l*- и *d*-формы 2,2′-*бис*-(салицилидендиамино)-6,6′-диметилдифенила (H_2A); т-ры плавления *dl*-, *l*- и *d*-H_2A 228—230, 164 и 165°; $[M]^{24}D$ и $[M]_{5461}^{24}$ *l*-H_2A в спирт. р-рах —2490 и —3445°, *d*-H_2A (в р-ре в этилацетате) + 2445 и +3445°. Введением р-ра $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ в CH_3OH в кипящий р-р H_2A в этилацетате получены *dl*-CuA (II), *l*-CuA (III) и *d*-CuA (IV) в виде коричневых игл с т-рами плавления соответственно 303, 274 и 274°. II умеренно растворим в спирте, C_6H_6, этилацетате и ацетоне, нерастворим в петр. эфире, CH_3OH и воде. $[M]^{24}D$ и $[M]^{24}_{5461}$ для III равны +3600 и —4800° для IV —3600 и +4800°. Нагреванием основного ацетата Be с р-ром *dl*-H_2A в $CHCl_3$ получены золотистые иглы *dl*-BeA, т. пл. 289°. Из 2,2′-*бис*-(салицилендиамино)-дифенила, ($H_2Б$) т. пл. 154°, методом, аналогичным примененному для получения II, синтезированы оливковые иглы CuБ, т. пл. 301°, поддающиеся разделению на изомеры. Магнитные моменты II и CuБ оди-

наковы ($\mu = 1,95\ \mu_B$). Исходя из свойств **II—IV** и CuБ, стереохим. моделей, существования BeA и невозможности получения комплекса Ni(2+) с H_2A, авторы полагают, что в описанных комплексах Cu(2+) образует тетраэдрич. ковалентные связи. И. Рысс

60321. О тартратных комплексах меди. Попович Г. А., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 1, 27—30

Потенциометрическим методом изучена р-ция ионов Cu^{2+} с ионами винной к-ты. Показано, что в водн. р-рах при отношении $Cu^{2+} : OH^-$, равном 4 : 5, образуется комплексный анион $[Cu_4C_{12}H_7O_{18}]^{3-}$, устойчивый в присутствии избытка тартрата. Резюме автора

60322. Комплексы меди с моно- и дийодтирозином, тиронином, ди- и трийодтиронином и тироксином. Дейвис (The copper complexes of mono- and diiodotyrosine, thyronine, di- and triiodothyronine, and thyroxine. Davis Sidney), J. Biol. Chem., 1957, **224**, № 2, 759—766 (англ.)

Аминокислоты (HA) — монойодтирозин, дийодтирозин, тиронин, дийодтиронин, трийодтиронин и тироксин — образуют с Cu(2+) комплексы состава CuA_2 при pH 9,3. Связанная в комплексы Cu определялась методом пламенной фотометрии, что давало возможность количественно определять 6 перечисленных выше к-т; метод оказался быстрым и точным. Для получения комплексов HA растворяли в смеси, составленной из *н*-бутилового спирта (1 часть), *н*-пропилового спирта (2 части) и 0,05 н. водн. р-ра Na_2CO_3 (1 часть), к р-ру добавляли суспензию фосфата Cu(2+) и центрифугировали. Л. Волштейн

60323. Устойчивость комплексов цинка и кадмия с некоторыми метильными производными 1,10-фенантролина и 2,2-дипиридила. Ясуда, Сонэ, Ямасаки (Stability of zinc and cadmium complexes with some methyl derivatives of 1,10-phenanthroline and 2,2′-bipyridine. Yasuda Motoo, Sone Kôzô, Yamasaki Kazuo), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 12, 1667—1668 (англ.)

Потенциометрически при 25° и ионной силе 0,1 определены p*k* кислотной диссоциации катионов, образующихся при присоединении протона к следующим производным 1,10-фенантролина (Phen) и 2,2-дипиридила (Dipy): 5-метил-Pehn (**I**) 5,26; 2,9-диметил-Phen (**II**) 6,15; 4,7-диметил-Phen (**III**) 5,94; 4,4′-диметил-Dipy (**IV**) 5,32. Описанным ранее (РЖХим, 1957, 673) методом определены $\lg K_1$, $\lg K_2$ и $\lg K_3$ ступенчатых констант устойчивости комплексов Zn и Cd: Phen + Zn —; 5,9; 4,8; Phen + Cd—; 5,2; 4,2; **I** + Zn —; 6,0; 5,0; **I** + Cd —; 5,2; 4,3; **II** + Zn 3,1; —; —; **II** + Cd 2,8;—; —; **III** + Zn —; 6,3; 5,4; Dipy + Zn 5,4; 4,4; 3,5; Dipy + + Cd 4,5; 3,5; 2,5; **IV** + Zn 6,0; 5,0; 4,0; **IV** + Cd 4,9; 3,8; 3,0. Величины $\lg K_1$ для комплексов с Phen, **I** и **III** слишком велики, а $\lg K_2$ и $\lg K_3$ для комплексов с **II** слишком малы, чтобы их можно было точно определить; комплексы Cd с **III** нерастворимы. Зависимость $\lg K_2$ от p*k* аддендa выражена прямыми линиями — одной для Phen, **I** и **III** и второй (лежащей ниже) для Dipy и **IV**. Пониженная устойчивость комплексов **II** объяснена ролью стерич. препятствий, вызываемых двумя CH_3-группами. И. Рысс

60324. О влиянии хлористого водорода на состав соединений хлористого алюминия с ароматическими углеводородами. Волков Б. В., Хим. пром-сть, 1957, № 1, 20—23

При взаимодействии избытка $AlCl_3$ с $C_6H_3(C_2H_5)_3$, $C_6H_4(C_2H_5)_2$ и $C_6H_5C_2H_5$ в присутствии HCl образуются комплексы, основой которых является фермент Густавсона состава $C_6H_3(C_2H_5)_3 \cdot Al_2Cl_6 \cdot HCl$ (**I**). При избытке $C_6H_3(C_2H_5)_3$, $C_6H_4(C_2H_5)_2$ и $C_6H_5C_2H_5$ и HCl в результате взаимодействия с $AlCl_3$ образуются комплексы, основой которых является комплекс $C_6H_3(C_2H_5)_3 \cdot HAlCl_4$ (**II**). При избытке твердого $AlCl_3$ **I** переходит в **II**. В. Штерн

60325. Взаимодействие хлорного, бромного и йодного олова с некоторыми алифатическими спиртами. Вольнов Ю. Н., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 1, 133—138 (рез. англ.)

Криоскопическим методом изучены системы, образованные $SnCl_4$, $SnBr_4$ и SnJ_4 с CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, *н*-C_4H_9OH и *изо*-$C_5H_{11}OH$. Установлено, что $SnCl_4$ со спиртами образует устойчивые соединения типа $SnCl_4 \cdot 2ROH$. $SnBr_4$ образует диссоциирующие соединения $SnBr_4 \cdot 3ROH$. В системе $SnBr_4 — CH_3OH$ образуются $SnBr_4 \cdot 4CH_3OH$ и $SnBr_4 \cdot 3CH_3OH$. SnJ_4 диссоциирует в бензольных р-рах. В системах, образованных SnJ_4 со спиртами, наблюдается диссоциация. С увеличением мол. веса и поляризуемости молекул спиртов максимум диссоциации смещается в сторону избытка спирта. Резюме автора

60326. Изучение комплексов титана с хромотроповой кислотой и 1,8-диоксинафталином. Бабко А. К., Попова О. И., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 1, 138—146

Изучена зависимость светопоглощения от длины волны для р-ров комплексов Ti с хромотроповой к-той (**I**) и 1,8-диоксинафталином (**II**); **II** дает с Ti труднорастворимое окрашенное соединение, поэтому изучались оптич. свойства колл. суспензии комплекса Ti с **II**. Установлено образование красного комплекса (при pH < 3 для **I** и при pH < 4 для **II**) и желтого комплекса (при pH > 5 для **I** и при pH > 6 для **II**). Приведены длины волн максимумов поглощения и мол. коэф. экстинкции при этих длинах волн. Изучено влияние pH на состояние равновесия. Найдено, что образование комплексов Ti с **I** и с **II** начинается в среде, более кислой (pH ~ 2), чем обычные р-ции комплексообразования с фенолами. Однако при дальнейшем повышении pH до 7—10 комплексы разрушаются с выделением гидроокиси Ti. Методом изомолярных серий показано, что состав комплекса соответствует отношению Ti : **I** = 1 : 2 для красных комплексов и Ti : **I** (или **II**) = 1 : 3 для желтых комплексов. По данным об изменении оптич. плотности от конц-ии избытка **I** или **II** рассчитано для красных комплексов Ti : **I** = 1 : 2. По зависимости оптич. плотности от pH рассчитано, что при р-ции Ti с 2 молями **I** выделяются $2H^+$. На этих основаниях обсуждены некоторые вопросы строения комплексов. Изучена устойчивость комплексов по отношению к ионам F^-, щавелевой и винной кислот. Показано, что комплекс Ti с **II** экстрагируется некоторыми органич. р-рителями. А. Бабко

60327. Новые данные о «трифенилхроме» (бензолдифенилхроме). Хейн, Клейнерг, Куррас (Neue Beiträge zur Kenntnis des «Triphenylchroms» bzw. Benzolbiphenylchroms. Hein Fr., Kleinert P., Kurras E.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **289**, № 5-6, 229—243 (нем.)

Описана улучшенная методика синтеза йодидов «полифенилхрома» р-цией $CrCl_3$ с C_6H_5MgBr при т-ре не выше —12° в атмосфере N_2. С помощью анионита вофатит L150 смесь йодидов переводится в основания; антранилаты их, полученные нейтр-цией смеси оснований антраниловой к-той, легко разделяются благодаря резкому различию растворимости в воде и вновь переводятся с помощью анионита в основания; последние нейтрализуются уксусной к-той и осаждаются в виде йодидов действием KJ. Оранжево-красные листочки $(C_6H_5C_6H_5)_2CrJ$ растворимы в $CHCl_3$, спирте и ацетоне. $[(C_6H_5C_6H_5)Cr(C_6H_6)]J$ или RJ, ранее неверно называвшийся йодидом трифенилхрома, кристаллизуется в золотистых шестиугольных табличках, превращающихся затем в оранжево-красные иглы,

т. пл. 165—166°, $\mu = 1{,}65 \pm 0{,}1\mu_B$. RJ полностью диссоциирует в ацетофеноне на 2 иона. Восстановлением ROH в атмосфере N_2 действием щел. р-ра $Na_2S_2O_4$ или карбонилгидрида Fe получен бензолдифенилхром $(C_6H_5C_6H_5)Cr(C_6H_6)$ или R, ранее неверно называвшийся трифенилхромом. RJ восстанавливается и эфирным р-ром LiC_6H_5 по ур-нию $2RJ + 2LiC_6H_5 \rightarrow 2R + 2LiJ + C_6H_5 - C_6H_5$. Желто-коричневый R мономерно растворим в C_6H_6, парамагнитен и, вероятно, аналогичен по строению ферроцену. Действием J_2 или воздуха R легко окисляется до парамагнитного R^+. При действии $C_6Cl_4O_2$ (I) на избыток R образуется солеобразное желто-оранжевое производное $R_2C_6Cl_4O_2$ (II), способное присоединять вторую молекулу I; темно-зеленый продукт присоединения, вероятно, аналогичен по строению хингидрону и обратимо диссоциирует на I и II при растворении в диметиланилине. И. Рысс

60328. Изучение сульфатных комплексов трехвалентного хрома методом электрофореза на фильтровальной бумаге. Кертес, Ледерер (A study of chromium (III) sulphate complexes by electrophoresis on filter paper. Kertes S., Lederer M.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 40—43 (англ.; рез. нем., франц.)

Реакция комплексообразования Cr^{3+} с SO_4^{2-} изучалась методом электрофореза на бумаге с применением S^{35} в качестве индикатора. Установлено, что зеленые р-ры всегда содержат связанные в комплекс группы SO_4^{2-}. Исследовано влияние старения р-ров на связывание SO_4^{2-} в комплекс при комнатной т-ре и при 100°. Б. Соболев

60329. О карбонилах металлов. 77. Образование многоядерных карбонилоферратов из многоядерных карбонилов железа. 78. Процессы, протекающие в системе тетракарбонил железа — метанол. Хибер, Брендель (Über Metallcarbonyle. 77. Entstehung mehrkerniger Carbonylferrate aus mehrkernigen Eisencarbonylen. 78. Die Vorgänge im System Eisentetracarbonyl-Methanol. Hieber W., Brendel G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **289**, № 5-6, 324—337; 338—344 (нем.)

77. Многоядерные карбонилы Fe быстро реагируют с р-рами щелочей в C_2H_5OH или в CH_3OH по ур-нию $Fe_m(CO)_n + 4OH^- \rightarrow [Fe_m(CO)_{n-1}]^{2-} + CO_3^{2-} + 2H_2O$, где $m = 2$ и $n = 9$ или $m = 3$ и $n = 12$. Коричнево-красный $[Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$ (I) и светло-коричневый $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ (II) изоэлектронны исходным карбонилам и, так же как они, диамагнитны. Осаждением щел. р-ров I получены соли $[Ni(Phen)_3][Fe_3(CO)_{11}]$ (III), где Phen — *о*-фенантролин и $[Ni(NH_3)_6][Fe_3(CO)_{11}]$ (IV). Осаждением подкисленных CH_3COOH р-ров I получены соли $[Ni(Phen)_3][Fe_3(CO)_{11}H]_2$ (V), $[Ni(NH_3)_6][Fe_3(CO)_{11}H]_2$ (VI) и $[N(CH_3)_4][Fe_3(CO)_{11}H]$ (VII). В C_6H_6 и петр. эфире все соли нерастворимы, в эфире нерастворимы III и IV, в воде — III, V и VII (IV и VI умеренно растворимы), в ацетоне, пиридине и спирте хорошо растворимы IV—VII. В запаянной трубке при 150° протекают р-ции: $I + 5OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2[Fe(CO)_4]^2$ (VIII) $+ 3HCOO^-$ и $2I + 10OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 5$ VIII $+ 2CO_3^{2-} + 4H_2O$. При действии разб. к-т на р-р I образуется фиолетово-красное масло $H_2Fe_3(CO)_{11}$ (IX), извлекающееся эфиром, но сохраняющееся только при низких т-рах; при действии конц. к-т на I образуются $Fe_3(CO)_{12}$ (X), H_2, Fe^{2+} и CO, а также $Fe(CO)_5$. Осаждением р-ра II получены $[Ni(Phen)_3][Fe_2(CO)_8]$ и при —50° хорошо растворимый в ацетоне $[Ni(Phen)_3][Fe_2(CO)_8H]_2$; $H_2Fe_2(CO)_8$ неустойчив и быстро разлагается на IX, H_2 и CO.

78. При 20—70° X реагирует с абс. CH_3OH по ур-ниям: $4I \xrightarrow{CH_3OH} 3[Fe(CH_3OH)_n][Fe_3(CO)_{11}]$ (XI) $+ 15CO$ и $5I + 15CO \rightarrow 15Fe(CO)_5$. Соединение XI подвергается дальнейшему алкоголизу по ур-ниям: $2XI \rightarrow Fe(OCH_3)_2 + [Fe(CH_3OH)_n][Fe_3(CO)_{11}H]_2$ (XII) и XII $\rightarrow Fe(OCH_3)_2 + 2IX$. Соответственно должны быть исправлены прежние взгляды (Hieber W. и др., Ber. dtsch. chem. Ges., 1930, **63**, 1405) на р-цию X с CH_3OH. И. Рысс

60330. Алкинильные соединения переходных металлов. VII. Алкинилопентацианокомплексы двухвалентного железа. Наст, Урбан (Alkinyloverbindungen von Übergangsmetallen. VII. Alkinylo-pentacyanokomplexe von Eisen (II). Nast R., Urban F.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **289**, № 5-6, 244—249 (нем.)

Р-ры нитропруссида K и алкилинидов K в жидком NH_3 реагируют в отсутствие воздуха и влаги по ур-ниям: $KC_2R + NH_3 \rightleftarrows HC_2R + KNH_2$, $K_2[Fe(CN)_5NO] + KC_2R + KNH_2 = K_4[Fe(CN)_5C_2R] + ON - NH_2$ и $ON - NH_2 = N_2 + H_2O$. Выделены устойчивые желтые диамагнитные $K_4[Fe(CN)_5C_2R]$ (I), где R — CH_3, H и C_6H_5, и $K_4[Fe(CN)_5C_2H] \cdot NH_3$ (II). Соединение II образуется при т-ре не выше —78°, но устойчиво при комнатной т-ре и не отщепляет NH_3 в высоком вакууме. Если II нагревать с образовавшимся при его получении маточным р-ром до —33°, то протекает р-ция $6I + 6ON - NH_2 \rightarrow 3K_8[(NC)_5Fe - C \equiv C - C \equiv C - Fe(CN)_5] \cdot 2NH_3$ (III) $+ 5N_2 + 2NH_3 + 6H_2O$; сине-черный диамагнитный III взрывает при длительном выдерживании в высоком вакууме при комнатной т-ре. Соединения I не пирофорны; они образуют желтые р-ры в воде, гидролизуясь по ур-нию $[Fe(CN)_5C_2R]^{4-} + 2H_2O = [Fe(CN)_5OH_2]^{3-} + RC_2H + OH^-$; в сильнокислой среде из I вытесняется HCN, а при нагревании осаждается берлинская лазурь. Часть VI см. РЖХим, 1957, 26476. И. Рысс

60331. Механизм рацемизации комплексных ионов. III. Влияние прибавляемых ионов на скорость диссоциации *трис*-(1,10-фенантролино)-ферро- и *трис*-(1,10-фенантролино)-ферри-ионов и скорость рацемизации *трис*-(1,10-фенантролино)-ферри-иона. Дикенс, Басоло, Ньюман (Mechanism of racemization of complex ions. III. Effect of added ions upon the rates of dissociation of tris-(1,10-phenanthroline)-iron (II) and tris-(1,10-phenanthroline)-iron (III) and upon the rate of racemization of tris-(1,10-phenanthroline)-iron (III). Dickens John E., Basolo Fred, Neumann H. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1286—1290 (англ.)

Спектрофотометрически исследована скорость диссоциации (v_1) растворенного $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ (I), где Phen — 1,10-фенантролин. В отличие от результатов прошлых работ (часть II, РЖХим, 1955, 31447) показано, что v_1 незначительно уменьшается с ростом конц-ии посторонних ионов в р-ре; тормозящее действие ионов уменьшается в рядах $HSO_4^- > Cl^- \sim NO_3^-$ и $H^+ > Li^+ > K^+$. Действие катионов объяснено снижением ими активности воды; действие анионов вызвано как той же причиной, так и, главным образом, влиянием их отрицательного поля на I. Изученные спектрофотометрически скорости диссоциации (v_2) и рацемизации (v_3) растворенного $[Fe(Phen)_3]^{3+}$ (II) резко уменьшаются в присутствии к-т и солей; влияние посторонних ионов на v_2 и v_3 параллельно и зависит от природы катионов так же, как и в случае v_1, но уменьшается в ряду $NO_3^- > HSO_4^-$. Влияние прибавляемых ионов на v_2 и v_3 объяснено образованием ионных пар. Исследование УФ-спектров р-ров I и II в присутствии ряда к-т и их солей подтвердило наличие ионной ассоциации II и отсутствие ее в случае I, а также в случае $[Ni(Phen)_3]^{2+}$ и $[Ru(Phen)_3]^{2+}$. И. Р.

60332. Оптическая изомерия и асимметричные агенты. Сообщение I. Диффузия оптических антиподов в молекулярноасимметричные жидкие среды. Карасcити (Isomeria ottica e agenti asimmetrici. Nota I.

Diffusione di antipodi ottici in mezzi liquidi molecolarmente asimmetrici. Carassiti Vittorio), Ann. chimica, 1956, **46**, № 12, 1112—1120 (итал.)

Оптическим методом (Svensson H., Arkiv Kem. Min. Geol., 1946, **A22**, 10) установлено, что диффузия обоих стереоизомеров $[CoEn_3]Cl_3$ (**I**) из 0,03 *M* водн. р-ров при 1° в водн. р-ры сахарозы и левулезы протекает с различной скоростью. Повышение конц-ии правовращающей сахарозы от 0 до 0,70 *M* понижает коэф. диффузии (*D*) правовращающего изомера **I** от $0{,}52 \cdot 10^{-5}$ до $0{,}27 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*, а левовращающего изомера **I** от $0{,}52 \cdot 10^{-5}$ до $0{,}30 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*. Диффузия правовращающего изомера **I** в 1,11 *M* р-р левовращающей левулезы характеризуется $D = 0{,}35 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*, а диффузия левовращающего изомера **I** $D = 0{,}33 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*. Для разделения рацемич. **I** на оптич. антиподы использовалось различие растворимости стереоизомеров $[CoEn_3]Cl(C_4H_4O_6]$, образующихся при прибавлении к р-ру **I** тартрата Ag. Б. Каплан

60333. Изомеризация $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ в дисках из хлорида калия. Битти, Сатчелл (The isomerization of $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ in potassium chloride discs. Beattie I. R., Satchell D. P. N.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 12, 1590—1593 (англ.)

Изомеризация $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2 \rightleftarrows [Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ при 45,5, 50 и 75° изучена путем измерения ИК-спектров комплексов, запрессованных в диски из KCl (в дисках содержалось ~1% комплекса). По мнению авторов, обратимый процесс доходит до равновесного состояния; из зависимости константы равновесия от т-ры авторы вычислили $\Delta H = 1{,}87$ *ккал/моль*. Прямая и обратная р-ции протекают по ур-ниям р-ций 1-го порядка; при указанных выше т-рах константы скорости прямой р-ции равны $2 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ сек.$^{-1}$, обратной р-ции $4{,}4 \cdot 10^{-5}$, $1{,}9 \cdot 10^{-4}$, $1{,}3 \cdot 10^{-3}$; энергии активации равны 27,0 и 25,2 *ккал/моль*. И. Рысс

60334. Поглощение окиси азота водно-аммиачными растворами солей двухвалентного кобальта. Сироткин Г. Д., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 8, 1750—1757

Поглощение 100%-ной NO водно-аммиачными р-рами солей Co (2+) увеличивается с понижением т-ры и повышением конц-ии NH_3 и приближается к пределу (1 моль NO на 1 *г-атом* Co). Поглощение обусловлено образованием пентамминнитрозильных комплексов (ПНК) Co. После поглощения NO в равновесном р-ре содержатся ионы $Co^{2+}\cdot aq$, $[Co(NH_3)_n]^{2+}\cdot aq$ (где $n = 1,2,3,4,5,6$), $[Co(NH_3)_5NO]^{2+}\cdot aq$ и $NH_3 \cdot aq$. Рассчитаны константы и тепловые эффекты образования ПНК; найденные значения последних подтверждены калориметрически: $[Co(NH_3)_5]^{2+}\cdot aq + NO$ (газ) $= [Co(NH_3)_5NO]^{2+}\cdot aq + 11{,}6$ *кал*, $Co^{2+}\cdot aq + 5NH_3 \cdot aq + NO$(газ) $= [Co(NH_3)_5NO]^{2+}\cdot aq + 27{,}1$ *кал*. ПНК устойчивы при низких т-рах, с повышением т-ры их устойчивость резко уменьшается. Приведены приближенные ур-ния, выражающие измерение констант образования ПНК с т-рой. А. Аблов

60335. Действие хлористого водорода на никелевое и палладиевое производные диметилглиоксима. Шарп, Уэйкфилд (The action of hydrogen chloride on the nickel and palladium derivatives of dimethylglyoxime. Sharpe A. G., Wakefield D. B.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 496—497 (англ.)

Синяя окраска, величина магнитного момента ($\mu = 3{,}07\ \mu_B$) продукта присоединения HCl к *бис*-(диметилглиоксимату) никеля, а также низкая электропроводность и медленность р-ции р-ра его в ацетоне с р-ром $AgNO_3$ указывают, что это — октаэдрич. комплекс со строением $[Ni(DH_2)Cl_2]$ (**I**), где DH_2 — диметилглиоксим; предположено, что DH_2 играет роль бидентатного аддeнда, а атомы Cl находятся в *транс*-положении. При действии CH_3COCl на **I** получен бледно-зеленый $[Ni(DHCOCH_3)_2Cl_2]$, $\mu = 3{,}24\ \mu_B$, непроводящий в ацетоновом р-ре. Аналогично получены бледно-желтый $[Pd(DH_2)_2Cl_2]$ и $[Pd(DHCOCH_3)_2Cl_2]$, которые в отличие от комплексов Ni диамагнитны. И. Рысс

60336. Константы образования комплексов никеля с некоторыми аминокислотами. Пеллетье, Кюршо, Кентен (Constantes de formation des complexes de certains acides aminés avec le nickel. Pelletier Simonne, Curchod Jean, Quintin Marguerite), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 23, 1868—1869 (франц.)

Ранее было установлено (РЖХим, 1956, 50504), что Ni (2+) образует с *dl*-метионином (**I**), *dl*-серином (**II**) и *l*-валином (**III**) комплексы типов NiR, NiR_2, NiR_3, где R^- — отрицательные ионы **I**, **II**, **III**. Соответствующие этим комплексам кажущиеся константы диссоциации K_1, K_2 и K_3 определены из результатов потенциометрич. титрования р-ром KOH смесей $Ni(NO_3)_2$ с **I**, **II** или **III**. Вычисленные из кривых образования величины pK_1, pK_2 и pK_3 равны соответственно: для **I** при 19° 5,59; 10,30; 13,12; для **II** при 20° 5,44; 10,06; 13,17; для **III** при 18° 5,53; 9,88; 12,71. Л. Волштейн

60337. Карбонилгалогениды рутения и родия. Хибер, Хейзингер (Carbonyl-halogenide von Ruthenium und Rhodium. Hieber W., Heusinger H.), Angew Chem., 1956, **68**, № 21, 678—679 (нем.)

Полимерный диамагнитный $[Ru(CO)_2J_2]_n$ (**I**) реагирует с пиридином (Py) или *o*-фенантролином (Phen), образуя одноядерные 6-ковалентные неэлектролиты $Ru(CO)_2(Py)_2J_2$ и $Ru(CO)_2$ (Phen)J_2. Соединения того же типа, содержащие NH_3, En и другие амины, неустойчивы, особенно в р-ре; CO связывается в виде N-замещенных алкилформамидов. $M(C_6H_5)_3$, где M — P, As или Sb, а также трициклогексилфосфин, образуют с **I** соединения типа $Ru(CO)_2(PR_3)_2J_2$. Из **I** и KCN образуется $K_2[Ru(CO)_2(CN)_2J_2]$, из **I** и *n*-анизилизонитрила — $Ru(n\text{-}CNC_6H_4OCH_3)_4J_2$. Вероятно, обладающий плоским строением $(OC)_2Rh(Cl)_2Rh(CO)_2$ (**II**) реагирует с рядом аддендов (A) легче, чем **I**; с фосфинами и арсинами протекают р-ции $II + 4A \rightarrow 2Rh(CO)A_2Cl$ (**III**) $+ 2CO$; с Py и $Sb(C_6H_5)_3$: $II + 4A \rightarrow 2Rh(CO)_2A_2Cl$ (**IV**). Комплексы **III** устойчивы, мономерны, растворимы в индифферентных р-рителях; комплексы **IV** устойчивы в кристаллич. состоянии и лабильны в р-рах. Phen не образует комплексов, аналогичных **III** или **IV**. И. Рысс

60338. Эмпирические константы устойчивости некоторых комплексов металлов с пиразолоновыми красителями. Снейвли, Фернелиус, Блок (Molarity quotients of some metal complexes of pyrozolone dyes. Snavely Fred A., Fernelius W. Conard, Block B. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1028—1030 (англ.)

Потенциометрически исследована устойчивость комплексов Cu, Ni, Co и Zn с 1-фенил-3-метил-4(R)-5-пиразолоном, где R — фенилазо-(**I**), 4-метилфенилазо-(**II**), 4-хлорфенилазо-(**III**) и 4-нитрофенилазо-(**IV**), при $30{,}0 \pm 0{,}1°$ в 75%-ном диоксане. Устойчивость комплексов уменьшается в ряду Cu > Ni > Co > Zn. Для данного иона металла логарифм средней эмпирич. константы устойчивости *K* (выраженной в молярностях) уменьшается пропорционально логарифму константы кислотной диссоциации аддендa K_D; величины pK_D для **I**—**IV** равны соответственно 11,64, 11,50, 10,80 и 9,80. Испарением р-ров после титрования выделены комплексы металлов, в которых отношения адденд : : металл = 2; т. пл. комплексов **I** с Cu и с Zn, **II** с Ni и **IV** с Cu равны соответственно 226—228, 267—270, 269—272 и 268—270°. Попытки выделения комплексов состава 3 : 1, а также комплексов Cd, Mn (2+) и Fe (2+) не привели к успеху. И. Рысс

60339. Калориметрическое изучение термического разложения моногидрата окиси алюминия. Мишель (Étude calorimétrique de la décomposition thermique du monohydrate d'alumine. Michel Max), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 5, 595—596 (франц.)

Микрокристаллические препараты бемита (I) с размером частиц $\leqslant 1\ \mu$ готовились для калориметрич. измерений нагреванием гидраргиллита при 180°. Препараты I дегидратировались при 500° и давл. 10^{-2} *мм* рт. ст. Дегидратация заканчивалась в течение 6 час., причем конечный продукт состоял главным образом из γ-Al_2O_3. Теплота дегидратации I ~ 17 *ккал/моль*.

Н. Полянский

60340. Действие нитрозилхлорида на некоторые силикаты. Битти (The action of nitrosyl chloride on certain silicates. Beattie I. R.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 367—370 (англ.)

Изучена сорбция NOCl силикатами: анальцитом $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ (A), шабазитом $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O$ и безводн. Na_2SiO_3 (M). За ходом процесса следили по изменению давления NOCl в замкнутой системе; получаемые продукты подвергали хим. и рентгенографич. анализу. При взаимодействии NOCl с Ag-формой A происходит полный ионный обмен Ag^+ на NO^+ и получается устойчивое при комнатной т-ре NO·A. Образующийся при р-ции AgCl адсорбирует небольшое кол-во NOCl. При нагревании продукта взаимодействия равновесие р-ции $NOCl + Ag \cdot A \rightarrow NO \cdot A + AgCl$ смещается влево и выделяется NOCl. A в Na- и в Tl-формах не реагирует с NOCl. При взаимодействии NOCl с M ионный обмен идет на 20—30%, NO·M неустойчив даже при комнатной т-ре, при нагревании быстро разлагается с выделением N_2O_3. Шабазит в Na- и Tl-формах, по-видимому, лишь физически сорбирует NOCl.

И. Слоним

60341. Восстановление бихромата йодидом в присутствии хлоридов и бромидов. Чаттерджи, Гьяни (Reduction of dichromate by iodide in presence of chlorides and bromides. Chatterjee K., Gyani B. P.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 12, 871—874 (англ.)

Описанным ранее (РЖХим, 1956, 22232) методом сняты кривые потенциометрич. титрования (КПТ) 0,005 *M* р-ра $K_2Cr_2O_7$ в 1—4 н. H_2SO_4 1 н. р-ром KJ в присутствии хлоридов и бромидов. При малой конц-ии Cl^- (0,03 *M*) на КПТ имеется лишь 1 перегиб при отношении $K_2Cr_2O_7 : KJ = 1 : 6$. При бо́льших конц-иях Cl^- наблюдается 1-й перегиб при прибавлении 3KJ, указывающий на образование JCl, и 2-й перегиб при 6KJ, хорошо выраженный в 4 н. H_2SO_4 и слабее — при меньшей конц-ии к-ты. Ур-ния р-ций: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 14Cl^- + 3J^- = 2CrCl_3 + 7H_2O + 5Cl^- + 3JCl$; $3JCl + 3J^- = 3J_2 + 3Cl^-$. В присутствии Br^-, даже при конц-ии 0,03 *M*, также наблюдаются перегибы на КПТ при 3 KJ из-за образования JBr за счет первоначально выделяющегося брома и неясно выраженный, при 6KJ согласно ур-ниям р-ций: $K_2Cr_2O_7 + 6KBr + 7H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + 3Br_2 + Cr_2(SO_4)_3$; $3Br_2 + 3KJ = 3KBr + 3JBr$; $3JBr + 3KJ = 3KBr + 3J_2$.

И. Слоним

60342. Структура восстановленного железного порошка. Эдстрём (Reduktionsstrukturer hos järnpulver. Edström John Olof), Jernkontorets ann., 1956, **140**, № 2, 116—129 (шведск.; рез. англ.)

Установлено, что обогащенная Fe_2O_3 полностью восстанавливается CO и H_2 при $\sim 1000°$. Обогащенная Fe_3O_4 не восстанавливается полностью при 1000° чистым H_2, но восстанавливается CO или газом, содержащим CO. При 500—600° обогащенные Fe_2O_3 и Fe_3O_4 полностью восстанавливаются чистым H_2. Приведены микрофотографии железных порошков, полученных восстановлением Fe_2O_3 и Fe_3O_4 в различных условиях. Продукты восстановления обогащенной Fe_2O_3 более пористы, чем в случае Fe_3O_4. При восстановлении H_2 или газом, содержащим H_2, структуры получаются более плотные, чем при восстановлении CO.

Из резюме автора

60343. Выделение кобальта из растворов сернокислого цинка перманганатом. Зосимович Д. П., Еременко О. М., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 1, 103—109

В р-рах $ZnSO_4$ соокисление и соосаждение кобальта (I) зависит от конц-ии Zn в р-ре. Уменьшение конц-ии Zn приводит к увеличению выделения I. Введение в р-р Fe^{3+} не приводит к значительному удалению I из р-ра. При большом избытке ионов Mn для полного удаления I из р-ров $ZnSO_4$ необходимо полное окисление марганца.

Из резюме авторов

60344. О восстановлении и сульфидировании окисленных соединений кобальта. Мишин В. Д., Кабанова Л. М., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 128—144

Сульфидирование (С) CoO начинается при $\sim 700°$, при 1000° наступает почти полный переход окисленного Co в форму сульфида (на 98%). С $CoO \cdot Fe_2O_3$ начинается при ~ 600, при 1300° С протекает на 90,3%. С $CoO \cdot Al_2O_3$ и $2CoO \cdot SiO_2$ начинается при ~ 700 и $\sim 600°$ соответственно, при 1300° эти соединения сульфидируются на 70,5 и 73,3%. Возможно С окисленного кобальта путем взаимодействия с CaS, а не через металлич. Co.

Из резюме авторов

60345. Восстановление четырех- и шестивалентного плутония четырехвалентным ураном. Рюдберг (The reduction of plutonium by tetravalent uranium. Rydberg Jan), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 1, 201—202 (англ.)

Pu(4+) и Pu(6+) количественно восстанавливаются до Pu(3+) 0,1 *M* р-ром U(4+) в 1 *M* HNO_3 при комнатной т-ре в атмосфере N_2 в течение 5 мин. В этих условиях U(4+) является более эффективным восстановителем, чем смесь Fe(2+) с $NH_2OH \cdot HCl$ или $NH_4OSO_2NH_2$. Коэф. распределения U(6+), U(4+), Pu(6+), Pu(4+) и Pu(3+) между метилизобутилкетоном и водн. фазой (0,7 *M* HNO_3 и 3 *M* $Ca(NO_3)_2$) равны соответственно 12, ~10, 13, 9 и 0,001; поэтому Pu(3+) легко отделяется от прочих указанных ионов извлечением в водн. фазу. Восстановление Pu(4+), находящегося в бензольном р-ре теноилтрифторацетона (образующего прочные комплексы с 4-валентными актинидами), действием водн. р-ра U(4+) протекает медленно.

И. Рысс

60346 К. Некоторые аспекты неорганической химии. Эмелеус, Андерсон (Aspectos de la química inorganica. Emeleus H. J., Anderson J. S. Trad. Barcelona, 1956, xv, 488 p., il., 100.000 pesos) (исп.)

60347 К. Справочник Гмелина по неорганической химии. Изд. 8-е, перераб. Сист. № 10. Селен. Часть А. Вып. 3 (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8 völlig neubearb. Aufl. System № 10, Selen Teil A. Lief. 3. Weinheim, Verl. Chemie Gmbh, 1953, XVIII, 183 S., ill.) (нем.)

60348 К. Курс химии. II. Металлы. Изд. 6-е. Паризелль (Cours de chimie. II. Métaux. 6e éd. Pariselle Henri. Paris, Masson et Cie, 1956, XXII, 467 p., ill., 2 800 fr.) (франц.)

См. также: Элементы и простые в-ва 59907, 59974, 59975, 60085. Строение и св-ва молекул и кристаллов 59951, 59953, 59981, 59983—59985, 59990—59997. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 60117, 60135, 60159, 60160. Комплексные соед. 59914—59916, 59927, 59928, 59936, 59938, 59950, 60106, 60107, 60799—60801. Системы: солевые 60099; силикатные и др. 60095

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

60349. **Ядерные реакции и синтез элементов в поверхностных слоях звезд. Фаулер, Бербидж, Бербидж** (Nuclear reactions and element synthesis in the surfaces of stars. Fowler W. A., Burbidge G. R., Burbidge E. Margaret), Astrophys. J., Suppl., 1955, 2, № 17, 167—194) (англ.)
См. РЖАстр, 1956, 6784.

60350. **Химический состав пяти звезд, обладающих некоторыми характеристиками населенности второго типа. Бербидж, Бербидж** (The chemical compositions of five stars which show some of the characteristics of population II. Burbidge E. Margaret, Burbidge G. R.), Astrophys. J., 1956, **124**, № 1, 116—129 (англ.)

Методами кривых роста исследованы отклонения содержания Mg, Al, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Sr, J, Zr и Ba в звездах HD 84123, HD 106223, λ Boo, HD 161817 и 29 Cyg от стандартного содержания этих элементов в звезде 95 Leo. Состав звезды HD 84123 близок к стандартному, в звезде λ Boo, как и в исследованных ранее (Chemberlein J. W., Aller L. H., Appl. J., 1951, **114**, 52) звездах HD 19445 и HD 140283, содержание Fe понижено в 10 и Ca в ~30 раз. Остальные звезды по распространенности всех элементов занимают промежуточное положение. В звездах λ Boo и HD 106223 в 20—30 раз понижено содержание Ba. А. Чемоданов

60351. **Химический состав некоторых каменных метеоритов. Виик** (The chemical composition of some meteorites. Wiik H. B.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 9, № 5-6, 279—289 (англ.)

Подтверждается наличие двух групп хондритов различного хим. состава, найденных Юри и Крейгом (РЖХим, 1955, 21023). Приводятся данные анализов 31 каменного метеорита, в большинстве произведенных автором. Пересчет данных, выраженных в атомных процентах, на нелетучую основу (за вычетом H_2O, S и C) позволил сравнить углистые хондриты с остальными хондритами. Энстатитовые хондриты содержат Fe больше, чем группа «H» Юри и Крейга и могут быть названы группой «HH». Углистые хондриты, содержащие свободный C и повышенное кол-во H_2O и S, можно разделить на три типа (состав в %): 1) Orgueil H_2O 20, SiO_2 22, FeS 15—18, Fe + Ni 0; 2) Cold Bokkeveld H_2O 13, SiO_2 27,5, FeS 9, Fe + Ni 0; 3) Felix H_2O < 1, SiO_2 33—34, FeS 5—6 и немного Fe — Ni. Состав 2 типа близок к среднему арифметическому между составом 1 и 3 типа. Состав всех углистых хондритов, пересчитанный на нелетучую основу, одинаков и по общему содержанию Fe отвечает составу группы «H». Группа «H» по степени окисления подразделяется на несколько подгрупп, что видно по разнице в содержании никелистого железа. Группа «L» имеет только одно состояние окисления. А. Явнель

60352. **Определение возраста каменных метеоритов по Rb—Sr методу, содержания и изотопного состава Rb и Sr. Херцог, Пинсон** (Rb/Sr age, elemental and isotopic abundance studies of stony meteorites. Herzog Leonard F., Pinson William H., Jr), Amer. J. Sci., 1956, **254**, № 9, 555—566 (англ.)

Методом изотопного разбавления определено содержание Rb и Sr в немагнитной части каменных метеоритов (хондритов) Homestead и Forest City, которое составляет соответственно (в %): Rb 4,0(± 0,4) · 10^{-4}, 4,3(±0,3) · 10^{-4} и Sr 11,9(±0,5) · 10^{-4}, 12,1(±0,5) · 10^{-4}. Прежние данные Аренса, Пинсона и Кернса о содержании Rb в хондритах завышены в 2,1 раза. Изотопный состав стронция в первом метеорите $Sr^{84} : Sr^{86} : Sr^{87} : Sr^{88}$ = 0,0057 : 0,0974 : 0,0733 : 0,8235, во втором 0,00563 : 0,0989 : 0,0695 : 0,8259. Принимая различные значения для начального содержания Sr^{87} (при $T^1/_2$ Rb^{87} 61,3 · 10^9 лет), получают миним. возраст хондрита Homestead (2,8—3,7) · 10^9 лет. 4,7 млрд. лет тому назад отношение Sr^{87} : Sr в этом метеорите и в земных породах близко совпадало, составляя ~ 0,0675, что указывает на возможность одновременного происхождения метеоритов и Земли. А. Явнель

60353. **Германий в метеоритах. Вардани** (Germanium in meteorites. Wardani Sayed A.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10**, № 5-6, 321—322 (англ.)

Определено содержание германия в хондритах (две смеси из 14 и отдельно 6 метеоритов), которое в среднем равно 9 *г/т*, и в 7 железных метеоритах, где оно колеблется в пределах от < 1,0 до 519 *г/т*. Образцы растворялись во фтористоводородной к-те с последующим сплавлением остатка с пиросульфатом калия. Германий сначала отделялся дистилляцией $GeCl_4$ от кипящего HCl и затем определялся по величине поглощения фенилфлуоронового комплекса. Распределение Ge в метеоритах определяется условиями их образования. А. Явнель

60354. **Метеорит Idutywa. Маунтин** (The Idutywa meteorite. Mountain Edgar D.), S. Afric. J. Sci., 1956, **53**, № 3, 73—74 (англ.)

В конце февраля 1956 г. между 18 и 18 ч. 30 м. в районе Идутива, обл. Транскей (Африка) наблюдалось падение метеоритного дождя. Найдено два камня весом 3009 и 448 *г*. Метеорит имеет хондритовую структуру и состоит в основном из оливина и пироксена. Хим. анализ 20 *г* метеоритного в-ва дал следующий состав метеорита в вес.%: Fe 15,37; Ni 1,30; Co 0,09; Fe 3,34; S 1,91; SiO_2 37,24; TiO_2 0,15; Al_2O_3 2,94; Fe_2O_3 —; Cr_2O_3 0,31; FeO 10.47; MnO 0,27; CaO 1,97; MgO 23,30; Na_2O 1,05; K_2O 0,07; H_2O 0,22; P_2O_5 0,25; сумма 100,25. Уд. вес равен 3,718 и 3,59. По Прайору метеорит может быть отнесен к бронзито-оливиновым хондритам типа Cronstad. М. Дьяконова

60355. **Основные геохимические черты главных структурно-тектонических зон земной коры. Сургай В. Т.**, Тр. ин-та геол. АН КиргССР, 1956, вып. 8, 3—26

Рассмотрена следующая геохим. схема структурно-тектонич. зон земной коры. I. Область длительной консервации хим. элементов (щиты и платформы): а) нижний ярус платформы — однородное (гомогенизированное) в-во кристаллич. основания; б) верх нижнего яруса — дифференцированное в-во (ДВ) кристаллич. основания; в) осадочный покров — ДВ. II. Область активной миграции хим. элементов (складчатая зона): а) центральная зона с ДВ и наиболее активной тектоно-магматич. деятельностью (преимущественно кислого состава — пегматиты и месторождения W, Sn, As); б) краевая (внешняя) зона с ДВ и наиболее активной (эндо- и экзогенной) металлогенич. деятельностью (преимущественно щел. и кислые интрузии); в) краевая (внутренняя) зона с ДВ и преимущественной вулканич. деятельностью основного состава (платиноиды, Cr и др.). III. Область свободной миграции хим. элементов (вверху) и седиментационной дифференциации (внизу): а) водн. оболочка — свободная миграция атмо- и литофильных элементов; б) океанич. дно (без континента) — седиментационная (гравитационная, хемо- и органогенная) и эффузивно-осадочная дифференциация в-ва. IV. Область газовой оболочки — свободной миграции атмофильных элементов. Г. Воробьев

60356. Переход оливин — шпинель в земной коре. Рингвуд, Венинг-Мейнес (The olivine-spinel transition in the earth's mantle. Ringwood A. E., Vening Meinesz F. A.), Nature, 1956, **178**, № 4545, 1303—1304 (англ.)

Для проверки гипотезы о переходе на глубине 400—500 *км* $MgSiO_4$ из оливина в более плотную структуру шпинеля (Jeffreys H. The Earth. 3rd ed. Camb. Univ. Press, 1952; Bernal J. D., Observatory, 1936, 59, 268) Рингвудом термодинамически рассмотрено фазовое равновесие субсолидус в псевдодвойной системе Ni_2GeO_4 — Mg_2SiO_4. Мол. свободная энергия перехода оливина в шпинель равна 68 000 ± 10 000 *дж/моль*. Необходимое для перехода давление, в согласии с гипотезой Джеффри — Бернала, достигается на глубине 520 ± 180 *км*. Переход позволяет объяснить изменение плотности, упругости и электрич. проводимости с глубиной. Переход размазывается на значительный интервал давлений в связи с присутствием в виде твердых р-ров Fe_2SiO_4, $MgSiO_3$, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, а также из-за наличия градиента т-р, возможности гистерезиса и недостижимости равновесия. По мнению Рингвуда, существование перехода свидетельствует против конвективной теории образования гор в пользу теории сжатия. Венинг-Мейнес критикует этот вывод.

А. Чемоданов

60357. Исправленные шкалы геологического времени по зарубежным данным и спорные вопросы возраста докембрия Канадского щита. Литературный обзор работ Холмса, Марбля, Мура и Вильсона. Пекарская Т. Б., Бюл. Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций. АН СССР, 1957, вып. 2, 66—81

Реферат по статьям Холмса (Holmes A., Report of the Committee on the Measurement of Geologic Time, 1946—1947, Washington, 1948, p. 39), Марбля (Marble D., там же, 1949—1950, Washington, 1951) и Мура и Вильсона (Moore F., Wilson D., Trans. Am. Geoph. Union, 1952, № 2, 339).

Ю. Шуколюков

60358. Материалы к советской шкале геологического летосчисления. Старик И. Е., Бюл. комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций. АН СССР, 1957, вып. 2, 5—7

Приведены наиболее достоверные значения абс. возраста, полученные различными методами разными авторами и пригодные для составления советской шкалы геологич. летосчисления: пегматиты беломорской свиты имеют возраст 1800 млн. лет, пегматиты Елисеевки (Украинский кристаллич. массив) — 1950 млн. лет; для гранитов северного Тянь-Шаня — каледонских 310—330, герцинских 230—260 млн. лет. В Приморье для пермо-карбоновых гранитоидов получен абс. возраст 220, для верхнемеловых — 90 и третичных — 35 млн. лет. Обсуждается вопрос о достоверности этих данных.

Ю. Шуколюков

60359. Интерпретация данных по возрасту образцов из Родезии и Витватерсранда. Уэтерилл (An interpretation of the Rhodesia and Witwatersrand age patterns. Wetherill George W.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **9**, № 5-6, 290—292 (англ.)

Дискуссия по работе Аренса (РЖХим, 1956, 46686), посвященной определению истинного значения возраста для группы одновозрастных образцов методом графич. экстраполяции.

Р. Хмельницкий

60360. Распределение урана в гранитоидном комплексе сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань). Таусон Л. В., Злобин Б. И., Леонова Л. Л., Геохимия, 1956, № 7, 11—19

На основе анализа 300 образцов изучена геохим. история U в процессе формирования сусамырского батолита — сложной каледонской интрузии кислого состава, с тремя фазами внедрения: 1) габбро-диориты и диориты; 2) гранодиориты и граниты; 3) лейкократовые граниты. Установлено прогрессивное накопление U в более поздних кислых дифференциатах. Среднее содержание U (в 10^{-4}%): в габбро-диоритах 1,9, в гранодиоритах и гранитах 3,4, лейкократовых гранитах 5,7, аплитах 7,6. Среднее для всего батолита $3{,}5 \cdot 10^{-4}$%. В пределах одной и той же фазы нет прямой зависимости содержания U от состава и структуры пород. Повышенные значения для центральной части, по-видимому, обусловленные глубинной ассимиляцией, наследуются более кислыми дифференциатами (лейкократовыми гранитами). Авторы считают, что особенности распределения U в породах сложных интрузивных комплексов могут использоваться как геохим. критерий возрастных взаимоотношений между фазами интрузии.

И. Липова

60361. Изотопный состав свинца некоторых пород и связанных с ними галенитов. Рабинович А. В., Рик Г. Р., Голубчина М. Н., Геохимия, 1956, № 7, 65—66

Изучен изотопный состав свинца в 14 образцах пород и 5 галенитах из Восточного Забайкалья и Алтая. Соотношение изотопов лежит в пределах: $Pb^{208} : Pb^{204}$ = 38,32—41,03; $Pb^{207} : Pb^{204}$ = 15,39—16,50; $Pb^{206} : Pb^{204}$ = 18,04—20,52. Изотопный состав свинца галенитов и связанных с ними пород очень близок. Значительные колебания для образцов пород Хапчеранги и Шахтамы, взятых из одного и того же массива, являются, вероятно, результатом наложенных процессов, либо объясняется различным содержанием U и Th.

Р. Хмельницкий

60362. Изотопный состав свинца в Японии. Сакаи, Хонда, Минами (Isotopic composition of the common lead in Japan. Sakai Hitoshi, Honda Masatake, Minami Eiichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 67, 533—534 (англ.)

Определен изотопный состав свинца в 12 галенитах, пироморфите и хокутолите из различных месторождений третичного и мелового возрастов. Величины лежат в пределах: $Pb^{206} : Pb^{204}$ 18.20—18.82 (±0,05); $Pb^{207} : Pb^{204}$ 15,43—15,83 (±0,05); $Pb^{208} : Pb^{204}$ 38,45—39,32 (±0,15). Свинец некоторых образцов отличается повышенным содержанием Pb^{208}.

Р. Хмельницкий

60363. О геохимических причинах явления самоочистки минералов. Туровский С. Д., Тр. Ин-та геол. АН КиргССР, 1956, вып. 8, 107—119

Приведены новые спектральные анализы разных генераций минералов (пирит, галенит и флюорит из сиенита, аляскитового гранита, «безрудной» кварцевой жилы и «рудной» кварцево-флюоритовой жилы; пирит пентагондодекаэдрич. и куб.; марматит и сфалерит), противоречащие закону автолизии А. Е. Ферсмана. На основании этого автор считает, что закон автолизии применим для изолированной системы, эволюционирующей не только с понижением т-ры, но и с понижением конц-ии в-в. Самоочистка может наблюдаться также в случае неоднократного переотложения минералов в условиях охлаждающегося процесса. Значение изоморфной и эндокриптной смесимости автором отрицается.

Г. Воробьев

60364. Микроэлементы в петрогенезе и металлогенезе. Ломбар (Les éléments en traces en pétrogenèse et en métallogenèse. Lombard Jean), Chronique mines outre — mer., 1957, **25**, № 248, 39—47 (франц.)

Обзор. Библ. 50 назв.

Л. Афанасьева

60365. Петрография континентальной Португалии. Торри-ди-Ассунсан (Petrografia do Continente Português. Torre de Assunção C.), Técnica, 1956, **31**, № 267, 165—176 (порт.)

60366. Геология района между Каньете и Сан-Жуан. 10°00′—15°24′, в Южном Перу. Рюэгг (Geologie zwischen Cañete-San Juan 13°00′—15°24′ Südperu. Rü-

egg Werner), Geol. Rundschau, 1957, 45, № 3, 775—858, 938, 943, 948—949, 954—955 (нем.; рез. англ., франц., исп., порт.)

Изучена геология береговой зоны Перу, сложенной изверженными, осадочными и метаморфич. породами всех возрастов. Средний хим. состав диатомитовых сланцев из района Писко по 3 анализам (в %): SiO_2 63,21; Al_2O_3 3,00; Fe_2O_3 1,68; NaCl 8,76; MgO 1,61; SO_3 1,21; H_2O 7,02; п. п. п. 10,75. Хим. состав изверженных пород палеозойского возраста (в %): гранит Пунта Паракас SiO_2 65,46, Al_2O_3 16,83; Fe_2O_3 6,63; FeO 2,00; MgO 0,44; K_2O 2,21; Na_2O 3,86; CaO 2,24; TiO_2 0,00, MnO 0,00; P_2O_5 0,11; H_2O 0,35; кварцевый порфир полуострова Паракас SiO_2 70,46; Al_2O_3 10,82; Fe_2O_3 4,86; FeO 2,10; MgO 1,30; K_2O 3,24; Na_2O 5,91; CaO 0,61; TiO_2 0,00; MnO 0,24; P_2O_5 0,03; H_2O 0,45; гранит Ломас де Амара SiO_2 64,71; Al_2O_3 18,69; Fe_2O_3 5,65, FeO 1,42; MgO 0,00; K_2O 2,33; Na_2O 5,26; CaO 1,44; MnO 0,00; P_2O_5 0,04; H_2O 0,42. Результаты хим. анализа послепалезойских гранодиорита (Церро дель Агуила) и гранита (Пескадерос-Бэй) соответственно (в %): SiO_2 60,58; 59,58; Al_2O_3 11,87; 15,18; Fe_2O_3 8,61; 6,64; FeO 3,60; 3,31; MgO 2,02; 1,78; K_2O 2,03; 1,89; Na_2O 5,14; 4,78; CaO 5,81, 6,42; MnO 0,00; 0,00; TiO_2 0,00; 0,00; P_2O_5 0,15; 0,16; H_2O 0,25; 0,28. Ю. Шуколюков

60367. Определение некоторых изверженных пород штата Нью-Мексико методом плавления. Каллахан, Сунь Мин-шань (Correlation of some igneous rocks of New Mexico by the fusion method. Callaghan Eugene, Sun Ming-Shan), Trans. Amer. Geophys. Union, 1956, 37, № 6, 761—766 (англ.)

Метод основан на определении состава породы по показателю преломления искусств. стекла, полученного путем плавления в дуге спектрографа порошка этой породы. Содержание SiO_2 устанавливается по вариационной диаграмме с ошибкой 3%, содержание MgO, CaO и Fe_2O_3 + FeO — с ошибкой 2%. Метод не применим к породам: 1) кислым, для получения однородного стекла из которых требуется очень высокая т-ра и длительное время, 2) ультраосновным — из-за отсутствия закономерности в изменениях содержания MgO, Fe_2O_3 + FeO и 3) метаморфизованным, так как при их плавлении вторичные и метасоматич. минералы разрушаются с выделением летучих в-в (в частности воды), и состав стекла резко отличается от состава исходной породы. Практически метод плавления применим только для вулканич. пород среднего состава с содержанием SiO_2 44—68%. В. Кудряшова

60368. Некоторые следствия искусственного нагревания флюоритосодержащих альбитовых гранитов из Сент-Остелл, Корнуэлл. Уэймут, Вильямсон (Some effects of artificial heating on fluorite-bearing albite-granite from St. Austell, Cornwall. Weymouth J. H., Williamson W. O.), Geol. Mag., 1957, 94, № 1, 69—80 (англ.)

Для опытов взят однородный гранит следующего хим. состава (в %): SiO_2 73,14, Al_2O_3 16,57, Fe_2O_3 + FeO 0,14, MgO 0,26, CaO 2,23, Na_2O 3,52, K_2O 3,32, H_2O^+ 0,90, TiO_2 0,08, P_2O_5 0,53, MnO 0,01, F 0,97, сумма (с поправкой на F) 101,26. Результаты микрометрич. анализа (в %): альбит 39,98, кварц 33,34, мусковит 14,13, пертит 7,90, флюорит 2,80, топаз 0,92, апатит 0,60, турмалин 0,13, циркон и касситерит 0,13. Образцы гранита подвергались нагреванию до 1100—1300°. При этом флюорит в местах контакта с мусковитом и калиевым полевым шпатом при 800—900° начинал плавиться, а у мусковита появлялся плеохроизм коричневых тонов и уменьшалось двупреломление; при 1250° он замещается муллитом. Полевые шпаты постепенно плавятся; в кварце развивается кливаж и сильная трещиноватость, и трещинки заполняются полевошпатовым стеклом. Подобные явления наблюдаются в некоторых ксенокристаллах и ксенолитах в естественных условиях. В. Кудряшова

60369. Анортозиты, гранофиры и эссекситовые породы Гюмушханского интрузивного комплекса. Котляр В. Н., Малхасян Э. Г., Докл. АН АрмССР, 1957, 24, № 1, 43—47 (рез. арм.)

Исследована петрография Гюмушханской интрузии (в Южной Армении), прорывающей вулканогенную толщу среднего эоцена (туффиты, порфириты, андезиты). Изверженные породы представлены монцонитами, щел. габбро, оливино-ортоклазовыми габбро, оливиновыми эссекситами. Процессы ассимиляции выразились в поглощении Ca из туффитов. Избыток Ca привел к дифференциации всей группы 2-валентных окислов и повышению содержания Mg и Fe^{2+} в породах. Приведены хим. анализы анортозита и гранофира. Г. Воробьев

60370. Оливино-санидиновый трахибазальт из Сьерра-Невада, Калифорния. Гамильтон, Ньюэрберг (Olivine-sanidine trachybasalt from the sierra Nevada, California. Hamilton Warren B., Neuerburg George J.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 11-12, 851—873 (англ.)

Описана редкая для района эффузивная порода — трахибазальт (или калиевый базальт). Минералогич. состав (в об.%): санидин 15—30, плагиоклаз № 50 20—29, магнезиальный оливин 5—25, авгит 24—32. Средний хим. состав (по 4 анализам, в %): SiO_2 53,9, TiO_2 1,2, Al_2O_3 13,6, Fe_2O_3 6,3, FeO 2,9, MgO 7,4, CaO 6,9, Na_2O 2,9, K_2O 2,6, P_2O_5 0,5, MnO 0,15, H_2O 1,4, CO_2 0,05. Спектральный анализ дополнительно открыл (в %): Ba и Sr 0,1; Mn 0,06; Ni 0,02; Cr, V и Zr 0,01; Co, B и Y 0,004; Cu и Sc 0,003; Ga 0,002; Pb 0,001; Yb 0,0004; Be 0,0002. Содержание U в 8 образцах: 1,5—4,8, среднее $3:10^{-4}$%, Th до 3,2, среднее $1,7:10^{-3}$%. Хим. состав санидина (в %): SiO_2 64,40, TiO 0,27, Al_2O_3 19,50, Fe_2O_3 0,35, FeO 0,05, MgO 0,07, CaO 1,19, Na_2O 4,19, K_2O 9,40, H_2O^- 0,10, H_2O^+ 0,03, P_2O_5 0,03, BaO 0,27. Спектральный анализ показал присутствие Sr $n \cdot 10^{-1}$% Cr, Cu, Ga, Mn, Ni, Pb, V, Zr $n \cdot 10^{-3}$%. Предполагается, что трахибазальт образовался при участии ассимиляционных процессов. В. Кудряшова

60371. О среднемиоценовых базальтовых породах западной части Южного Сахалина. Шилов В. Н., Докл. АН СССР, 1957, 112, № 4, 743—745

Произведено геологич. и петрографич. изучение базальтовых включений в грубообломочных образованиях чеховской свиты (вулканич. брекчии, конглобрекчии, конгломераты и др.). Хим. состав базальтов по трем образцам (в %): SiO_2 43,73—49,73, TiO_2 0,49—0,59, Al_2O_3 17,19—20,79, Fe_2O_3 3,03—10,18, FeO 2,24—7,25, MnO 0,04—0,18, MgO 3,70—4,45, CaO 9,66—11,82, Na_2O 1,61—2,17, K_2O 0,59—1,35, H_2O 1,17—2,07, п. п. п. 0,90—5,89, P_2O_5 0,02—0,29, SO_3 0,23 (1 опр.). По составу исследованные породы очень близки к одновозрастным базальтам Японии, но отличаются от соответствующих пород Камчатки и Южного Приморья. Г. Воробьев

60372. Пироксены базальтовых пород бассейна р. Мокрая Волноваха и распределение железа в этих породах. Ормонт Н. Н., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 1, 95—106

В процессе кристаллизации Fe концентрируется в виде магнетита и титаномагнетита, образующих две генерации — вкрапленники и зерна основной массы. Небольшое кол-во Fe содержится в оливине. В составе пироксенов Fe присутствует в весьма небольших кол-вах. Хим. состав базальтов (по 4 анализам, в %): SiO_2 40,72—45,99, TiO_2 5,68—8,97, Al_2O_3 9,10—13,92, Cr_2O_3 следы — 0,03, Fe_2O_3 6,26—9,26, FeO 5,42—8,45, MnO 0,17—0,33, MgO 5,52—7,46, CaO 8,36—13,24, Na_2O 1,30—2,16, K_2O 1,25—2,59, V_2O_5 0,08—0,12, P_2O_5 0,05—0,26, S 0,01—1,78, H_2O 0,30—0,55, п. п. п. 0,72—2—29. Состав

пироксена соответственно: SiO_2 44,94—46,85; TiO_2 3,96—5,68, Al_2O_3 3,91—4,38, Cr_2O_3 следы; Fe_2O_3 2,70—6,36; FeO 4,21—6,12, MnO 0,14—0,24, MgO 13,25—14,46, CaO 20,10—21,68, Na_2O 0,27—0,62, K_2O 0,05—0,41, H_2O 0,10—0,44, п. п. п. 0,44—0,46. Спектральный анализ в тех и других дополнительно открыл V, Ti, Mn, Cr, Co (0,01—0,1%), N, Zn, Ga (0,001—0,01%) и в некоторых случаях следы Zr. Ю. Шуколюков

60373. Петрогенетическое значение отношения $K_2O : Na_2O$ вулканических пород вулканической зоны Фудзи и Насу в Японии. Ямасаки (Petrogenetic significance of the K_2O/Na_2O ratios of volcanic rocks of the Fuji and Nasu volcanic zones in Japan. Yamasaki Masao), 地質學雜誌, Тисицугаку дзасси, J. Geol. Soc. Japan, 1956, **62**, № 732, 504—514 (англ.; рез. японск.)

Отношение $K_2O : Na_2O$ в магме увеличивается по мере контаминации гранитных пород. В районах, где не происходило контаминации (п-ов Идзу), отношение $K_2O : Na_2O$ меньше, чем в центральной части Японских о-вов. Для трех вулканов (Ао-га-сима, Байоннез, Тори-сима) ранние и поздние выделения лавы дали значения $K_2O : Na_2O$ соответственно: 0,13 и 0,15; 0,13 и 0,19; 0,11 и 0,12. Сделан вывод об увеличении процесса контаминации в конце периода активной деятельности вулканов. Эффект контаминации объясняется фракционной кристаллизацией. Ю. Шуколюков

60374. О некоторых микроэлементах в лавах вулканов Ключевской группы. Шаврова Н. Н., Бюл. Вулканол. станции АН СССР, 1954, № 22, 67—75

Спектральным анализом в 15 образцах андезитов и базальтов обнаружены Cu, V, Sr, Ba, Ga, Mo, Ni, Co, Zn, Cr. Намечается тенденция уменьшения кол-ва Ni, Cu, Sr, V при переходе от основных лав к кислым. Содержание Ga, Cr, V в молодых лавах меньше, а Zn и Ni больше, чем в старых; в содержании Mo, Cu, Co, Sr, Ba в старых и молодых лавах ясного различия нет. А. Н. С.

60375. Петрографический и петрохимический характер туфов из Долне-Бргловце и Чайков. Каролусова (Petrografická a petrochemická povaha tufov z Dolných Brhlovíec a Čajkova. Karolusová Eva), Geol. práce SAV. Zprávy, 1956, № 9, 43—51 (словацк.; рез. русск., нем.)

Выполнено 3 хим. анализа литоидных и витрокластич. туфов из краевой зоны Кремницко-Штиавницкого Средогорья. Малое кол-во темноцветных минералов и щелочей и большое содержание SiO_2 объясняется присутствием витрокластич. обломков и вторичными изменениями. Г. Воробьев

60376. Обсуждение проблемы офиолитов на некоторых примерах из области Клостерс — Давос (Граубюнден). Гес (Ein Beitrag zum Ophiolith-Problem behandelt an einigen Beispielen aus dem Gebiet von Klosters — Davos (Graubünden). Gees Rudolf A.), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1956, **36**, № 2, 454—488 (нем.; рез. англ.)

Офиолитовые породы из альпийских покровов северо-западной части кантона Граубюнден (восточная Швейцария) включают перидотиты, серпентины, пироксениты, габбро, диабазы. Обсуждаются особенности минералогич. состава, происхождения и изменения названных пород. Ю. Шуколюков

60377. О состоянии изученности процессов формирования слюдоносных пегматитов. Никитин В. Д., Тр. Всес. н.-и. ин-та асбеста, слюды, асбестоцемент. изделий и проектир. стр-ва предприятий слюд. пром-сти, 1956, вып. 5, 91—155

Обзор. Библ. 66 назв. М. Яншина

60378. К методике поисков редких элементов в пределах пегматитовых полей. Махинин В. А. В сб.: Материалы совещания геол. Вост. Сибири и Дальн. Востока по методике геол.-съемочн. и поиск. работ. Чита, 1956, 333—338

60379. Пегматитовые минералы Соединенных Штатов. Симан (Pegmatite minerals of the United States. Seaman David M.), Rocks and Minerals, 1956, **31**, № 5-6, 227—233 (англ.)

Краткий обзор. Г. Воробьев

60380. О химическом составе гранатов гранито-гнейсового комплекса Ильменских гор. Омельченко Ф. Н., Научн. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 46, 90—93

Определен хим. состав гранатов из биотитовых гранито-гнейсов и связанного с ними амазонитового пегматита (соответственно, в %): SiO_2 46,42; 35,90; Al_2O_3 17,19; 20,60; Fe_2O_3 4,91; 5,75; FeO 20,87; 12,56; MnO 5,70; 22,78; MgO 1,44; 0,14; CaO 2,56; 2,07; Na_2O 1,04; не обн.; K_2O 0,18; не обн.; H_2O —; 0,32; сумма 99,91; 100,42. Ti отсутствует. Ф-ла $(Fe^{2+}_{1,65;0,46}\, Mn_{0,45;1,56}\, Ca_{0,27;0.18}$-$Mg_{-;0,05}\, Fe^{3+}_{0,20;0,32})_{2,77;2,98}\, (Al_{1,90;1,97}\, Fe^{3+}_{0,10;0,03})_2\, [Si_{3;2,93}\, O_{12}]$. Мол. состав (в %): альмандин 71,7; 32,2; спессартин 13,4; 59,3; андрадит 8,5; 6,5; пироп 6,4; 2,0. Спектральный анализ гранатов из 3 различных зон пегматита дополнительно открыл (в %): Li, Sn, Ti и Zn до 0,1—1,0; Au, Be, Ba, Ge и Zr до 0,01—0,1; Mo и Ni до 0,001—0,01. Г. Воробьев

60381. О литии в слюдах из амазонитовых пегматитов Ильменских гор. Омельченко Ф. Н., Научн. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 46, 94—98

Хим. состав слюд из гранитной пегматитовой жилы и амазонитового гранит-пегматита (соответственно, в %): SiO_2 44,46; 41,78; TiO_2 следы; следы; Al_2O_3 36,68; 22,50; Fe_2O_3 0,21; нет; FeO 0,10; 8,78; MnO 0,30; 4,18; MgO 0,56; 0,16; CaO 0,36; 0,44; BaO 0,15; —; Na_2O 0,97; 3,45; K_2O 8,74; 9,34; H_2O 1,59; 1,53; п. п. п. 6.06; 6,99; F 0,12; 0,35; сумма (с поправкой на F) 100,25; 99,35. Спектральный анализ 3 образцов второй слюды из пегматоидной и письменной зон пегматита открыл (в %): Li и Mn от 1—3 до > 3, Fe от n 10^{-1} до > 3, Sn от n 10^{-1} до 1—3, Be от n 10^{-2} до 1—3, Zn до 1—3, Ca от n 10^{-3} до n 10^{-1} Mg и Ti n 10^{-2}, Zr до n 10^{-2}, Ba до n 10^{23}. Таким образом, первая слюда является мусковитом, а вторая — циннвальдитом. Выводы подтверждены кристаллооптич. данными. Г. Воробьев

60382. Определение возраста пегматитовой жилы Койта-Тундры по циртолиту, ортиту и ураниниту. Зыков С. И., Ступникова Н. И., Геохимия, 1956, № 8, 35—38 (рез. англ.)

U и Th в ортите и циртолите определялись радиометрическим, а Pb — колориметрич. методами. В уранините U и Pb определяли весовым методом. Измерения изотопного состава свинца в виде PbJ_2 проводились на масс-спектрометре МС-3 с точностью ±1% (для Pb^{204} ±10%). Делалась поправка на нерадиогенный Pb по галениту Сев. Вараки. Возрастные значения колеблются в пределах: по ураниниту 1740—1920 · 10^6 лет, циртолиту 1790—2240 · 10^6 лет, ортиту 1230—1810 · 10^6 лет. Наиболее вероятное значение: 1820(±100) · 10^6 лет. Сопоставлена способность к выщелачиванию различных изотопов Pb. Ю. Шуколюков

60383. Геология и генезис месторождения марганца в провинции Байшу-Алентежу, Португалия. Силва (Géologie et genèse des gisements de manganese du «Baixo Alentejo», Portugal. Silva Fernando José da), Estud., notas e trab. serv. fomentomineiro, 1956, **11**, № 3-4, 146—184 (франц.; рез. англ.)

60384. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. Ткалич С. М. В сб.: Материалы совещания геол. Вост. Сибири и Дальн. Востока по методике геол.-съемочн. и поиск. работ. Чита, 1956, 86—101

60385. Месторождение ртути в Нижней Слане. Илавский (Ortutnaté ložiská v Nižnej Slanej. Ilavský Ján), Geol. práce SAV. Zprávy, 1956, № 8, 146—150 (словацк.; рез. русск., нем.)

Краткое сообщение о геохим. поисках гидротермальных рудопроявлений Hg в районе сел. Нижняя Слана (Спишско-Гемерское Рудогорье). Г. Воробьев

60386. Месторождения и нахождение свинцово-цинковых руд в северо-моравском кульме (Одерская возвышенность, около Грабувки). Лосерт (Ložiska a výskyty olověno-zinkových rud v severomoravském kulmu. Oderské vrchy — okolí Hrabůvky. Losert Jiří. Rozpr. ČSAV, 1957, MPV67, № 4, 70 s., il) (чешск.; рез. русск., англ.)

Произведено минералогич. изучение рудных жил предположительно астурского возраста. Порядок выделения минералов: 1) (арсенопирит, пирит), кварц; 2) (галенит, сфалерит), (анкерит, халькопирит); 3) (пирит, кальцит), (пирит, кальцит). Хим. состав сфалерита (в %): Zn 63,60, Fe 1,53, Cd 0,26, S 33,08, Cu следы, Pb 0,19, нерастворимый остаток 2,27, сумма 100,93. Хим. состав анкерита (в %): CaO 28,04, MgO 18,15, FeO 4,39, MnO 2,22, нерастворимый остаток 2,30, сумма 100,90. По данным спектральных анализов всех минералов основные компоненты руд — Fe, As, Si, Zn, Pb, Ca, Mg, Mn, Cu, второстепенные — Al, Cd, Co, Ag, следы — Sn, Ti, Ge, In, Sb, W (?). Г. Воробьев

60387. О генезисе полиметаллических месторождений Гава-Сумсарского района по данным изотопных исследований свинца. Тугаринов А. И., Зыков С. И., Бюл. Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций. АН СССР, 1957, вып. 2, 28—34

Изучен изотопный состав Pb в галенитах: из вкрапленных и пластовых залежей в известняках $D_3 + C_1$ (I), скарнов Гава (II), жильных тел в гранитоидах Кураминского типа — Агран-Куль (III), жильных тел в эффузивах шурабсайской свиты P_1 — Кишлак-Гава (IV), скарновых и жильных тел (V). Отношения $Pb^{206} : Pb^{204}$, $Pb^{207} : Pb^{204}$, $Pb^{208} : Pb^{204}$ равны соответственно: I (среднее из 6 образцов) 17,68±0,2; 15,40±0,2; 37,97 ± 0,3; II 18,75; 16,38; 38,72; III 18, 31; 15,86; 38,77; IV 18,10; 15,96; 39,98; V (среднее из 4 образцов 18,48 ± 0,4; 16,15 ± 0,3; 38,80 ± 0,2. По изотопному составу Pb названных месторождений весьма близок к Pb вкрапленных месторождений девона и карбона, но отличается гораздо более низким содержанием радиогенных изотопов Pb^{206} и Pb^{208}, чем даже Pb мелового возраста. Авторы полагают, что этот Pb был вынесен термальными водами из вмещающих пород и не связан с ювенильным гидротермальным процессом. Р. Хмельницкий

60388. Явления оруденения в северо-западной части Стшегомского массива (Вроцлавское воеводство). Пендяс, Валенчак (Objawy okruszcowania w północno-zachodniej części masywu strzegomskiego. Pendias Henryk, Walenczak Zygmunt), Biul. Inst. geol., 1956, 4, № 112, 209—240 (польск.; рез. русск., англ.)

Описано пневматолито-гидротермальное оруденение Mo, W, Sn и Cu, связанное с щел. лейкогранитами. Последние содержат (0,4—1,1) · 10^{-3}% Mo, < 0,001% W, 1 · 10^{-4}—1 · 10^{-3}% Ag. Обнаружено высокое содержание Sn в слюдах пегматитов: в мусковите (0,5—2,5) · 10^{-1}%, биотите (0,3—5) · 10^{-2}%. Хим. состав гюбнерита уд. в. 7,313, (в %): FeO 1,53, MnO 22,51, WO_3 75,86, сумма 99,90. Спектрально обнаружены Si, Mo, Sn, Sc, Y и Yb. Спектроскопич. состав халькопирита: ~ 0,1% Bi и следы Ag, Zn, Pb, Cd, In, Ga, Mo. В сфалерите обнаружены Cd, Bi, In и Ge. Н. Лобанов

60389. Теллуристые минералы в северо-восточном Прибайкалье. Ли А. Ф., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 1, 40—47

Описаны гессит и жозеит B из маломощных кварцевых жилок в метаморфич. породах протерозоя. Ассоциирующие минералы: золото, пирит, шеелит, галенит, ильменит и др., очень редко — халькопирит, самородная медь, бисмутит, самородное серебро и халькозин. Хим. состав гессита с примесями золота (по 5 анализам, в %): Ag 50,20—62,45, Te 27,50—36,36, Au 0,20—21,48. Спектральный анализ дополнительно открыл: Bi, Cu, Mg и Al $n \cdot 10^{-2}$%, Pb и Si $n \cdot 10^{-1}$%. Приведены рентгенограммы обоих минералов. Г. В.

60390. К вопросу о взаимоотношении оловянного оруденения с дайковыми породами в Забайкалье. Григорьев Ив. Ф., Доломанова Е. И., Изв. АН СССР, сер. геол., 1957, № 1, 67—89

60391. Изучение с помощью рудного микроскопа свинцово-цинковых месторождений в районе Тренто (Северная Италия). Маухер (Erzmikroskopische Untersuchungen an Blei-Znak-Lagerstätten im Raume von Trento (Norditalien). Maucher Albert), Mitt. Geol. Ges. Wien, 1955(1956), 48, 139—153 (нем.)

60392. О значении вольфрамита в рудных минералах рудника Сальсинь (Од, Франция). Монсёр (Sur la signification de la wolframite dans la minéralisation de la mine de Salsigne (Aude, France). Monseur G.), Ann. Soc. géol. Belgique, Bull., 1955—1956, 79, № 1-4, 33—39 (франц.)

Произведено минераграфич. изучение W-руд. Порядок выделения: 1) вольфрамит (основной минерал), 2) шеелит, 3) арсенопирит, 4) пирит, 5) халькопирит. Генезис пневматогидротермальный. Описано взаимоотношение вольфрамита с другими минералами. В. К.

60393. Вторая находка минерала сингалита $2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$. Шаллер, Хилдебранд (A second occurrence of the mineral sinhalite ($2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$). Schaller Waldemar T., Hildebrand Fred A.), Amer. Mineralogist, 1955, 40, № 5-6, 453—457 (англ.)

Ларсен и Шаллер (Larsen E., Shaller W., Amer. Mineralogist, 1932, 17, 457—465) при описании серендибита из округа Уоррен отметили 2 сопровождающих минерала A и B. Минерал B по физ. свойствам и дебаеграммам отвечает новому минералу сингалиту с Цейлона (Claringbull G., Hey M., Mineral. Mag., 1952, 29, 841—849). Небольшое кол-во минерала B позволило в свое время лишь установить в нем наличие Al_2O_3 и MgO, содержание B_2O_3 не определялось. Материал был неоднородным и пересчитать данные прежних анализов не удалось. В обоих месторождениях сингалит встречен в зоне контакта метаморфизованного известняка. В округе Уоррен он наблюдается совместно с серендибитом и диопсидом. Э. К.

60394. О минералах группы палыгорскита из Якутии. Ляхович В. В., Докл. АН СССР, 1957, 112, № 2, 322—324

Описаны ксилотил из трещин в траппах и α-пиколит из хлорито-серпентиновой породы на р. Вилюе. Хим. состав соответственно (в %): SiO_2 50,16; 50,06; Al_2O_3 2,65; 3,66; Fe_2O_3 16,47; 6,19; MnO —; 0,63; MgO 11,03; 20,48; CaO 1,39; 1,12; Na_2O —; 1,51; CO_2 —; 0,58; H_2O^- 11,64; 7,41; H_2O^+ 6,33; 7,65; п. п. п. —; 0,88; сумма 99,67; 100,17. Получены термич. кривые. Генезис минералов гидротермальный, о чем свидетельствует постоянная ассоциация с кварцем и кальцитом. Вмещающие породы оказали влияние на их состав и привели к отмеченным различиям. Г. Воробьев

60395. Новый минерал кальциборит. Петрова Е. С., Тр. Гос. н.-и. ин-та горно-хим. сырья, 1955, вып. 2, 218—223

Кальциборит, названный по составу, обнаружен в уральском меднорудном месторождении скарнового типа, где скопления его приурочены к контакту средне-девонских известняков с кварцевыми диоритами.

Хим. состав (в %) материала, отобранного под бинокуляром, и фракции с уд. в. 2,9—2,95 соответственно: SiO_2 0,65; 0,82; B_2O_3 47,5; 47,42; Al_2O_3 0,24; 0,02; Fe_2O_3 0,16; 0,30; MnO 0,07; 0,03; CaO 48,30; 49,25; H_2O (гир.) 0,10; 0,12; TiO_2 0, Na_2O, K_2O не обнаружены; CO_2 0,71; 1,22; As 0,45; 0,03; сумма 98,73 и ~ 100. Ф-ла $5CaO \cdot 4B_2O_3$ или $Ca_3B_8O_{17}$. Спектральный анализ показал наличие Sr, Co, Cu, Pb. Образование минерала связывается с воздействием борсодержащих р-ров на известняки: в шлифах часто наблюдается замещение кальцита кальциборитом. О. Б.

60396. **О метасоматическом образовании серпентина. Дрешер-Каден** (Über metasomatische Serpentinbildung. Dreschen-Kaden F. K.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 11, 342 (нем.)

Изучив ряд офикальцитовых месторождений, автор связывает образование серпентина с метасоматозом известковистых и доломитовых сланцев, что подтверждается появлением в лейасовых сланцах Ni и Cr (спектральный анализ). Т. Ионас

60397. **К вопросу о географической зональности геохимических процессов в коре выветривания. Лукашев К. И.,** Изв. Всес. геогр. о-ва, 1956, **88**, № 6, 501—512

Автор выделяет следующие зональные геохим. типы коры выветривания: 1) литогенный (обломочный) (H), 2) сиаллитно-глиногенный (H, Al), 3) сиаллитно-карбонатный (Ca, Mg, Na?), 4) сиаллитно-хлоридно-сульфатный (Cl, Na, S, Ca?, Mg?), 5) сиаллитно-ферритный (H, Al, Si, Mg, Fe). Этим типам соответствуют следующие геохим. процессы: 1) механич. смеси разрушения (слабый вынос хим. элементов); 2) образование смесей гидратов SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3, накопление SiO_2 в подзолистых горизонтах, вынос Al_2O_3 и Fe_2O_3 в нижележащие горизонты, выщелачивание Cl, Na, Cu, Mg, K и др.; 3) образование смесей гидратов SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3, накопление Ca, Mg, K и частично Na; 4) образование гидратированных продуктов выветривания, большая подвижность SiO_2, накопление хлорсульфатных солей Na, Ca и Mg, 5) образование сиферритов и аллитов, вынос SiO_2, Ca, Mg, Na, K и др., накопление Al_2O_3 и Fe_2O_3. М. Коф

60398. **О марганцовых рудах в триасовых кварцитах массива Чиерна Гора (между г. Маргецаны и сел. Клукнава) и о взглядах на образование осадочного месторождения марганцовых руд в Попрадской котловине. Птак** (Výskyt mangánových rúd v triasových kvarcitoch Čiernej hory medzi Margecanmi a Kluknavou a nazory na vznik ložísk sedimentárnych Mn-rúd v Popradskej kotline. Pták Jozef), Geol. prace SAV. Zprávy, 1956, № 9, 124—126 (словацк.; рез. русск., нем.)

В данном районе обнаружено пиролюзитово-баритовое оруденение, которое, по мнению автора, является верхней частью гидротермальных жил с сидеритом, сульфидами и баритом. Скопления Mn в «железной шляпе» жил дают основание предполагать, что осадочные Mn-руды Попрадской котловины образовались путем разрушения и переотложения названных первичных руд. Г. Воробьев

60399. **Зона окисления месторождений полезных ископаемых Бурят-Монгольской АССР. Солоненко В. П.** В сб.: Материалы совещания геол. Вост. Сибири и Дальн. Востока по методике геол.-съемочн. и поиск. работ. Чита, 1956, 255—265

Фактический материал не подтверждает представления о слабом развитии зоны окисления (ЗО) в условиях вечной мерзлоты. Все три разведанных полиметаллич. месторождения Бурят-Монгольской АССР, относящихся к различным рудным полям, имеют хорошо выраженные ЗО, несмотря на то, что руды вкрапленные и бедны сульфидами Fe. Значительно слабее ЗО проявляется на редкометальных месторождениях. Предложена схема районирования Бурят-Монгольской АССР по условиям развития ЗО рудных месторождений. Л. Афанасьева

60400. **О некоторых особенностях зоны окисления Нандражского месторождения. Шварцова, Шварц** (O niektorých zvláštnoctiach oxydačnej zóny nandrážskeho ložiska. Schwartzová Soňa, Schwartz Jozef), Geol. práce SAV. Zprávy, 1956, № 8, 88—94 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описана мощная зона окисления рудных жил в графитовых сланцах и кварцевых филлитах. Гипогенные минералы: кварц, сидерит, пирротин, пирит, халькопирит, арсенопирит и тетраэдрит. Гипергенные минералы: марказит, мелантерит, лимонит, самородная медь и халькантит. Предполагаются следующие хим. р-ции: $CuFeS_2 + 12H_2O + 4O_2 = CuSO_4 \cdot 5H_2O + FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $4FeSO_4 \cdot 7H_2O + 2H_2SO_4 + O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 30H_2O$; $CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 40H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O + 5FeSO_4 \cdot 7H_2O + 2S$; $CuSO_4 + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Cu$; $Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$. Присутствие большого кол-ва халькантита объясняется сухой средой и циркуляцией подземных вод, сильно насыщ. сульфатом Cu. Г. Воробьев

60401. **Образование и растворение отенита. Щербина В. В., Игнатова Л. И.,** Геохимия, 1956, № 2, 57—61 (раз. англ.)

На основании литературных и эксперим. данных воспроизведены геохим. условия образования и изменения отенита (I). Образуется I в присутствии достаточных конц-ий фосфорной к-ты обычно в зоне окисления гидротермальных месторождений, содержащих настуран и пирит, и реже — в зоне окисления с щел. процессами выветривания. При замещении торбернита I карбонатный ион вытесняет Cu, а Ca становится на его место. Растворяется I в кислых и щелочно-карбонатных р-рах. Процесс растворения идет инконгруэнтно, U и P переходят в р-р и продолжают мигрировать, а Ca остается на месте в виде карбоната. В системе уранофосфат — ураносиликат — Cu — Ca медь сочетается с первым, а кальций со вторым. Таким образом, I и яхимовит являются взаимоисключающими минералами. В системе, где вместо Cu присутствует Pb, образуются уранофосфат Pb и ураносиликат Ca. Р. Хмельницкий

60402. **Идентификация минералов ильменито-монацитовых черных песков побережья Уругвая с помощью рентгеноструктурного анализа. Катича-Эллис, Фабрис-де-Меркатини** (Identificación por difracción de rayos X de los minerales de las arenas negras ilmenitico-monaciticas del litoral Uruguayo. Saticha Ellis S., Fabris de Mercatini Anna), Bol. Fac. ingr. y agrimensura Montevideo, 1955, **5**, № 10, 285—313 (исп.)

Изучен минералогич. состав прибрежных песков рентгеновским и спектральным методами. Спектроскопич. состав минералов (I — преобладающие элементы, II — второстепенные, III — следы): циркон обыкновенный I Zr, Si, II Mg, Th, III Cu, Fe, Pb; циркон сложный I Zr, Si, II Mg, Th, Hf, III Cu, Fe, Pb, Be, Zn, Al; монацит леденцовый I Ge, Yb, Y,... Th, P, III Si, Ti, Fe, Al, B, Mg, Pb, K, U; монацит померанцевый I Ce, Yb, Y, La,... Th, P, II Si, Ti, III Pb, Mn, Zr, Fe, As; турмалин I Si, Al, Mg, B, Na, II Cu, Fe, Ti; диопсид (?) I Si, Fe, Mg, III Al; авгит № 1 Al, Fe, Mg, Si, Ca, II Ti, Zn, Ni, III Cu, Mn; пирен I Fe, Si, Al, Mg, Mn, III Cu, Na; альмандин I Fe, Si, Al, II Mn, III Cu, Ti, Ni, Cr, Mg; спессартин I Fe, Si, Al, Mn, III Cu, Ti, Ni, Cr, Mg; апатит I Ca, P, Mn, Mg, II Si, III Al, Cu, Fe, Ti, полосы CaF; рутил I Ti, II Cr, Co, III Mg, V, Si, Fe; берилл I Be, Si, II Ca, Ti, III Mg, Cu; ляпис-лазурь I Na, Si, Al, II Mg, III Ca; брукит I Ti, Si, II

Fe, Mg, Al, Zn, III Th, Ca, Cu, Cr; эпидот I Fe, Si, Al, Ca, II Mg, Mn, III Pb, Ti; кианит I Si, Al, II Ti, Mg, Cr, III Fe, Mn; ортоклаз I Si, Al, K, II Mg, III Mn, Ti, Zr; ставролит I Al, Fe, Si, II Cr, Cu, Zn, Mg, Ti, III Mn, Co, Ni, B; ильменит I Ti, Fe, II Cr, Mn, Si, III Bi, Al. Г. Воробьев

60403. Парагенные ряды и генерации аутигенных минералов и их значение в познании условий образования осадочных пород. Бабаев А. Г., Изв. АН АрмССР. Физ.-матем., естеств. и техн. н., 1956, **9**, № 10, 45—53 (рез. арм.)

Аутигенные минералы рассматриваются как один из наиболее достоверных индикаторов физ.-хим. и биохим. условий среды, в которой возникла осадочная порода. Необходимо выделить генерации и парагенезисы аутигенных минералов, что поможет выяснить не только геохим. условия образования, но и условия дальнейших изменений осадочной породы. И. Липова

60404. Аналитическое исследование тяжелых минералов на границе кейпера и юры в северной Франконии, в частности между Эрлангеном и Форхгеймом. Хауншильд (Schweirmineralanalytische Untersuchungen an der Keuper-Jura-Grenze im nördl. Franken, insbesondere zwischen Erlangen und Forchheim. Haunschild Hellmut), Geol. Bl. NO—Bayern, 1957, **7**, № 1, 33—42 (нем.)

60405. Минералы группы алунита — ярозита из глин харьковской свиты. Грязнов В. И., Научн. зап. Днепропетр. ун-та, 1957, **58**, 79—85

Исходя из данных хим., термич., рентгеновского анализов и некоторых других испытаний нечистых образцов, автор предполагает наличие в нижней части разрезов харьковских глин минералов изоморфного ряда алунит — ярозит. Минералы отложились из р-ров в эпигенетич. стадию формирования породы. Отмечена приуроченность их к участкам глин, наиболее обогащенным сульфидами Fe. Процесс разложения последних происходил по ф-ле сульфид $Fe \rightarrow FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow$ лимонит (снизу вверх по разрезу). Г. Воробьев

60406. Водородно-дейтериевый обмен в глинах и вопросы распределения инфракрасных частот в гидроксильной области. Рой, Рой (Hydrogen-deuterium exchange in clays and problems in the assignment of infra-red frequencies in the hydroxyl region. Roy Dell M., Roy Rustum), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **11**, № 1-2, 72—85 (англ.)

Методом снятия абсорбционных ИК-спектров исследован водородно-дейтериевый обмен в глинистых минералах под давлением и при т-рах до 370°. Изучена гидроксильная область спектров брусита, гиббсита, бемита, диаспора, генита, гроутита, каолинита, диккита, пирофиллита, талька, хризотила, гидралсита, клинохлора, монтмориллонита (в различных состояниях дегидратации), сапонита и некоторых искусств. соединений. Между частотами в области OH-поглощения и рентгеновской структурой минералов корреляции не обнаружено. Р-ция каолинита и диккита с D_2O при 370° и давл. $1{,}4 \cdot 10^3$ *кг/см²* приводит к замещению $OH^- \leftarrow OD^-$ всех трех обнаруженных в области 2,7 μ максимумах поглощения. Максимум поглощения монтмориллонитов при 2,9 μ вызывается остающимися в минералах при повышенной т-ре гидроксил-ионами. При комнатной т-ре никакого обмена в течение 1 месяца практически не происходит. При повышенном давлении обмен в каолините обнаружен при 190°; при 370° величина обмена падает в ряду каолинит — монтмориллонит — диккит. Таким образом, отношение H : D в минералах не может быть использовано для определения изотопного состава древних вод. А. Ч.

60407. Методы изучения карста. Максимович Г. А., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1956, **10**, № 2, 19—36

Краткий обзор методов; геологич., геоморфологич., геодезич., гидрологич. и гидрогеологич., гирохим., геохим. (собственно геохим., исследование изотопного состава карбонатов, определение возраста по содержанию C^{14} в биолитах, изучение газов карстовых пустот), геофиз., петрографич. и минералогич., археологич., биологич., эксперим., палеогеографич., стационарного и комплексного. Библ. 104 назв. Г. Воробьев

60408. Мрамор окрестностей поселка Бисер на Урале. Абрамович Ю. М., Воскресенский В. К., Ярославцев А. А., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1956, **10**, № 2, 209—213

Предварительное сообщение об открытии месторождения мрамора в хлоритовых сланцах Чусовского района Молотовской области. Минералогич. состав: кальцит с примесью доломита. Хим. состав в пересчете на абс. сухое в-во (в %): CaO 42,13, MgO 9,99, п. п. п. 42,90, нерастворимый остаток 3,55, R_2O_3 1,16 (Fe_2O_3 1,14, MnO 0,02), сумма 99,73. Sr и Ba спектральным анализом не обнаружены. Г. Воробьев

60409. Калиево-магниевые соли в залежах Иновроцлаво и Вапна. Поборский, Прохазка, Валя (Sole potasowo-magnezowe w złożach Inowrocławia i Wapna. Poborski J., Prochazka K., Wala A.), Acta geol. polon., 1956, **6**, № 4, 337—370 (польск.; рез. русск., англ.)

В залежах каменной соли исследованы химически и петрографически калиево-магниевые соли, выступающие в виде тонких прослоек и представляющие собой смесь NaCl, KCl и $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Кол-во KCl в средних пробах (в %): 24,6; 25,5; 21,6. Сделана попытка установить генезис этих солей в связи с геологич. строением залежей. Породы рассматриваются как естественный агрегат минералов хим. седиментации, позднее измененных процессами метаморфизма. Приводится описание некоторых отложений. Ч. Кроль

60410. О породе, обогащенной P_2O_5 из флишевых Карпат. Каменский, Скочилас-Цишевская (O skale wzbogaconej w P_2O_5 w Karpatach fliszowych. Kameński Marian, Skoczylas-Ciszewska Kamila), Arch. mineralog., 1956, **19**, № 2, 161—180 (польск.; рез. русск., англ.)

Среди флишевых осадков гряды Блажка-Ливоч в Карпатах обнаружены прослойки белой туфогенной породы — продукта подводного извержения мелового, палеоценового или эоценового возраста. В результате гальмиролиза образовались различные глинистые минералы — в первую очередь, иллит и, возможно, фолидоиды, являющиеся переходной стадией в процессе глауконтизации. В эту стадию было адсорбировано значительное кол-во фосфатов (до 9% P_2O_5), неравномерно рассеянных в горной породе. Вследствие преобразований, которым подвергались туфиты, нет возможности установить их первичный петрографич. характер. Резюме авторов

60411. Современные представления об условиях образования фосфоритов. Русинов Л. А., Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1956, 29, 112—117

Обзор. Л. Флерова

60412. К вопросу характеристики битумов олигоцен-миоценовых отложений Прикаспийского района и Кобыстана. Листенгартен Р. М., Саруханова Н. А., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1956, вып. 4, 317—322

Приведены данные о составе битумов (асфальтенов, спиртобензольных смол, бензольных смол и масел) в майкопских, чокракских, караганских и сарматских отложениях по отдельным площадям Прикаспийского района и Кобыстана. Установлено, что в битумах, вскрытых на площадях Ялама и Тенгиалты, содержание асфальтово-смолистых компонентов превышает

содержание масляных компонентов. По району Кобыстана некоторое повышение масляных компонентов в битумах наблюдается в северной части на площадях Донгуздык (майкопская свита) и Кыркишлак (чокракский и караганский горизонты). К. Богородицкий

60413. **Применение геохимических методов в структурной разведке нефтяных и газовых месторождений РНР. Филипеску** (Utilizarea metodelor geochimice la prospectarea zăcămintelor de ţiţei şi gaze din R. P. R. Filipescu Miltiade), Petrol şi gaze, 1956, 7, № 12, 617—624 (рум.; рез. русск., нем.)

60414. **О минеральном веществе бурых углей. Лиснер** (Über die Mineralstoffe der Braunkohlen. Lissner Anton. Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1956, № 1, 30 S., ill.) (нем.)

Исследована неорганич. часть бурых углей из 4 месторождений ГДР. Кол-во золы в углях колеблется от 2 до 10%. Состав золы (по 4 хим. анализам, в %): SiO_2 7,20—50,07, Al_2O_3 9,44—29,98, Fe_2O_3 1,60—15,48, P_2O_5 0,92—6,29, TiO_2 0,27—2,12, CaO 2,66—28,07, MgO 0,11—1,40, Na_2O 2,85—15,91, SO_3 1,45—40,27, CO_2 0,02—0,09, Cl 0,01—0,05. Минералогич. состав: каолинит, галлуазит, монтмориллонит, леверрьерит, кварц, игольчатый лимонит (Nadeleisenerz), гематит, магнетит, пирит, марказит, мельниковит, гипс, кальцит, магнезит, доломит, сидерит, галит, фосфатит, допплерит. В углях обнаружены в кол-ве от 10^{-6} до 10^{-3}% Ba, Sr, Cu, Zn, Ge, Pb, As, Sb, Bi, V, Ni, благородные металлы, J, очень редко встречаются Mo, U и B. Г. Воробьев

60415. **Критические замечания к классификации почв. Шауфельбергер** (Kritische Betrachtung der Bodenklassifikationen. Schaufelberger Paul), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1956, 36, № 2, 515—538 (нем.)

60416. **Стекловатые вулкано-пепловые почвы Японии. Канно** (Glassy volcanic-ash soils in Japan. Kanno Ichiro), Soil and Plant Food, 1955, 1, № 1, 1—2 (англ.)

Описаны вулканич. почвы с каплями Пеле ($N = 1{,}450$), бесцветным стеклом ($N = 1{,}50$) и плагиоклазом состава андезин-лабрадор. Для этих почв характерно низкое содержание оснований и высокое содержание Al. Отношение Si : Al в глинистой фракции $\leqslant 1$, что характерно для аллофана с небольшим кол-вом свободного Al_2O_3. Почвообразовательный процесс относится к промежуточному подзолисто-латеритному типу. Предположительным источником вулканич. материала является вулкан Хирасима в южной части о-ва Кюсю. В. Кудряшова

60417. **Образование вторичных минералов в почвах и растениях в связи с миграцией элементов. Парфенова Е. И., Ярилова Е. А.** В сб.: Докл. 6-му Междунар. конгрессу почвоведов. 2-я комис. Химия почв. М., 1956, 75—85 (русск.), 86—92 (франц.)

Исходя из положения, что миграционная способность элементов растет от засушливых районов к влажным, авторы рассматривают изменение минералообразования за счет переработки растениями минералов почвообразующих пород и последующей минерализации растительных остатков при переходе от черноземной зоны к подзолистой. Выявлено исчезновение Ca-содержащих минералов и распространение подвижной формы Fe-бейделлита при переходе от черноземной к южной части подзолистой зоны. При переходе к северной части подзолистой зоны исчезает вторичный кварц и затрудняется образование бейделлита. Л. Афанасьева

60418. **Распределение экстрагируемых кальция, магния, калия и натрия на различной глубине некоторых целинных торфяников. Кайла, Кивекяс** (Distribution of extractable calcium, magnesium, potassium, and sodium in various depths of some virgin peat soils. Kaila Armi, Kivekäs Jaakko), Maataloustieteellinen aikakauskiria, 1956, 28, № 4, 237—247 (англ.; рез. фин.)

Методом пламенной фотометрии и титрованием определено содержание Ca, Mg, K и Na в 85 образцах торфа, взятых на различной глубине (0—14 *дм*) из 25 торфяников Северной Финляндии. Пределы содержаний (*кг/га*, в слое 2 *дм*): Ca 410—7100, Mg 80—3400, K 10—470, Na 0—670. С глубиной содержание Ca и Mg возрастает, K — уменьшается. Величина pH водн. суспензии образцов для различных торфяников лежит в пределах 3,5—5,3 и не зависит от глубины. А. Фуфаев

60419. **Температура воды и содержание соли в шхерах Нагу. I. Материалы наблюдений 1952—54 гг. Гранквист** (Vattnets temperatur ach salthalt i Nadu skärgård. I. Observationsmaterialet 1952—54. Granqvist Gunnar. Merentutki muslaitoksen julkaisu, 1955, № 168, 26 s.) (шведск.; рез. англ.)

Исследование производилось в той части шхерного архипелага, где самым большим островом является Нагу, с большим кол-вом заливов и озер. Озера образовались из заливов в результате поднятия суши. В заливе Мёвикен имеется порог, отгораживающий залив от окружающих вод; через некоторое время здесь оформится внутреннее озеро. Данный водоем сравнивается с внутренними озерами. Исследования проводились 3 раза в месяц на трех станциях залива Мёвикен, а также в других заливах. Т-ра и содержание соли в ‰ равнялись в заливе Мёвикен (на глубине в *м*, первая цифра): 1 сентября 1952 г. 0 16,0 и 5,59; 2,5 15,3 и 5,46; 5 14,5 и 5,45, 7,5 9,4 и 5,55, 10 4,8 и 5,61; 12,5 3,5 и 5,77; 1 сентября 1953 г. 0 17,5 и 5,03, 2,5 17,5 и 5,05, 5 17,0 и 5,07; 7,5 16,5 и 5,28; 10 8,0 и 5,50. 12,5 3,5 и 5,63; 1 сентября 1954 г. 0 18,3 и 4,98, 2,5 18,0 и 4,94; 5 17,3 и 4,98; 7,5 6,2 и 5,72, 10 2,5 и 5,88; 12,5 1,9 и 5,95. Приводится таблица глубинных проб заливов с указанием глубин, т-ры, содержания солей, направления ветра, проб у поверхности воды, места образования льда, наблюдения у пристани Уттис. М. Тойкка

60420. **Поверхностные воды Северного Казахстана. Богородицкий А., Воронков П.,** С. х. Казахстана, 1956, № 8, 35—37

Установлено, что минерализация (М) поверхностных воды в осенне-зимний период высока (4—6 *г/л*), причем преобладают ионы Cl и Na; в весеннее время М паводковых вод достигает всего 200—250 *мг/л*, а преобладающими ионами являются HCO_2 и Ca. Отмечено, что хим. качество склоновых вод ухудшается по мере их перемещения вниз по рельефу. М. Глебова

60421. **Состав растворов, выделенных из пород Ессентукского месторождения минеральных вод. Красинцева В. В.,** Сов. геология, сб. 56, 1956, 52—62

Целью поставленных исследований было выяснение процессов формирования состава ессентукских минер. вод. Образцы пород (песчаники и аргиллиты свиты горячего ключа, мергели ессентукской свиты, песчаник меастрихта и известняк верхнего мела) отобраны при бурении на глубине 260—617 *м* и запарафинированы для сохранения естественной влажности. Изучался состав р-ров, выделяемых из пород методом вытеснения спиртом с применением давления. Проводились также опыты выщелачивания пород путем прожимания через образцы дистил. воды и воды, насыщ. CO_2. Проведенные исследования показали, что в р-рах, пропитывающих ессентукские породы, преобладают хлориды и карбонаты (+ гидрокарбонаты) Na: некоторые из них являются резко щелочными (pH до 12,9) с значительным содержанием силиката и гидросиликата Na

(до 2,5 г на 1 кг р-ра). При постепенном выщелачивании пород дистил. водой в составе р-ров все больше увеличивается роль сульфатов. При выщелачивании известняков верхнего мела водой, насыщ. CO_2, получаются р-ры, близкие по составу к ессентукской соляно-щел. воде (за исключением сульфатов, содержащихся в р-рах, но отсутствующих в ессентукских соляно-щел. водах). В. Красинцева

60422. Геохимические условия образования псекупских йодных вод. Красинцева В.В. В сб.: Вопр. изучения курорт. ресурсов СССР. М., Медгиз, 1955, 97—111

Изучался минералогич. и хим. состав образцов пород (чокрак-спириалисовые глины и доломитизированные мергели), отобранных во время бурения на йодные воды. В породах определяли: влажность, содержание CO_2 и С органич. Изучался также состав р-ров, выделенных из глин с применением высокого давл. ~1000 *кг/см*^{2}. Состав р-ров в глинах изменяется вместе с глубиной залегания глинистых пород от сульфатно-хлоридо-магниево-кальциево-натриевых (глубина ~ 7 *м*) до хлоридно-натриево-кальциевого (глубина ~20 *м*). Все р-ры содержат Br и J, кол-во которых также повышается с глубиной. Производилось также изучение состава водн. вытяжек из тех же образцов пород. Водн. вытяжки отличаются по составу от выделенных р-ров и являются гидрокарбонатно-сульфатно-натриевыми или гидрокарбонатно-сульфатно-натриево-кальциево-магниевыми. Сравнивая состав минер. воды, получаемой при бурении, с составом р-ров, выделенных из пород, и с составом водн. вытяжек, автор приходит к выводу, что псекупские йодные воды образовались в результате выделения иловых р-ров из чокрак-спириалисовых отложений. В. Красинцева

60423. О существовании картового градиента парциального давления углекислого газа. Рок (Sur l'existence d'un gradient karstique des pressions partielles de l'acide carbonique. Roques Henri), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 26, 3100—3102 (франц.)

Многочисленные определения pH в водах, восходящих из известняковых массивов, показали постоянство pH в водах, принадлежащих к различным бассейнам, но связанных с одинаковыми стратиграфич. горизонтами. pH принимается как функция содержания CO_2 в подземных атмосферах. Распределение CO_2 под землей зависит от геологич. и альтиметрич. параметров, т. е. существует настоящий градиент парц. давлений CO_2. Как правило, изобары наиболее высоких парц. давлений CO_2 должны находиться близ поверхности. Большое значение имеет характер поверхности и растительного покрова. Локальные условия могут нарушить изобары, напр. привнос CO_2 глубинного происхождения или разложение большой массы растительных остатков. В. Красинцева

60424. К вопросу о «ювенильности» камчатских терм. Гонсовская Г. А., Геол. сб. Львовск. геол. об-во при ун-те, 1956, № 2-3, 109—113

Приводятся данные по изучению изотопного состава термальных вод Камчатки (величины отклонения даны в γ по отношению к Московскому речному стандарту). Северо-Кошелевские источники: D_2O + 4,1; D +1,8; O^{18} 2,3; источники «Долины гейзеров»: D_2O +2,6; D +7,6; O_{18} −(5,0); Онинские источники: D_2O −(0,52); D +3,6; O_{18} −(4,1). Северо-Кошелевские источники, расположенные в кратере действующего вулкана, характеризуются наибольшим содержанием тяжелых изотопов воды. Это объясняется тем, что вблизи магматич. очагов протекают более интенсивно процессы дегидратации пород и особенно выделение кристаллизационной воды, содержащей тяжелые изотопы О и Н. Вода, участвующая в магматич. процессах, может быть не только магматич. происхождения, будучи выделенной из осадочных пород в результате внедрения магмы. Вулканич. газы и пары, подымаясь из магматич. очагов, вступают во взаимодействие с окружающими породами и водами атмосферного происхождения. Поэтому по хим. составу выделяющихся на поверхность магматич. паров и газов нельзя получить истинное представление о природе глубинных ювенильных р-ров. В. Красинцева

60425 К. Солнечные затмения и ионосфера. Симпозиум Международного совета науки. Объединенная смешанная комиссия по ионосфере. Лондон, август 1955. Ред. Бейнон, Браун (Solar eclipses and the ionosphere. A. sympos. Internat. Council Scient. Unions Mixed Commiss. Ionosphere. London, Aug. 1955. Ed. Beynon W. J. G., Brown G. M. Supp. J. Atmos. and Terr. Phys. 6. London — New York, Pergamon Press, 1956, X, 330 pp., ill.) (англ.)

60426 К. Свечение ночного неба и полярное сияние. Армстронг, Далгарно (The airglow and the aurorae. A symposium held at Belfast in Sept. 1955. Eds Armstrong E. B., Dalgarno A. (Suppl. J. Atmos. and Terr. Phys., 5). London — New York, Pergamon Press, 1956, IX, 420 pp., ill.) (англ.)

60427 К. К вопросу о геохимическом анализе восточноальпийских свинцово-цинковых руд. Том 1. Шролль (Ein Beitrag zur geochemischen Analyse ostalpiner Blei-Zink-Erze. T. 1. Schroll (Mitt. Österr Mineralog. Ges., Sonderh. 3.), Wien, Öster. Mineralog. Ges., 1954, **83**, S., 20 Sch.) (нем.)

60428 Д. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. Валяшко М. Г. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т геохимии и аналит. химии. АН СССР, Л., 1957

60429 Д. Формирование химического состава поверхностных вод степной и лесостепной зон Европейской территории СССР. Воронков П. П. Автореф. дисс. докт. геогр. н., МГУ, Л., 1957

60430 Д. Формирование ионного состава и гидрохимический режим воды прудов северо-восточного Приазовья. Тарасов М. Н. Автореф. дисс. канд. хим. н., Гидрохим. ин-т АН СССР, Новочеркасск, 1957

См. также: Физ. и хим. методы анализа минералов 60091, 60835. Радиоактивность 60051, 60059. Изотопы 60054. Структура, состав и св-ва минералов 60091, 60835. Состав и св-ва почв, углей и нефтей 60061, 60838, 61395, 61461. Новые элементы 60055. Распределение элементов в природных объектах 19676Бх. Микроэлементы и минералы в живых организмах 19676Бх, 19677Бх, 19680Бх, 19681Бх, 19683Бх. Др. вопр. 60094, 60837, 61326, 61327

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

60431. Влияние пространственных факторов в реакциях замещения. Браун (Effetti sterici nelle reazioni di sostituzione. Brown H. C.), Chimica e industria, 1957, 39, № 3, 205—212 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обзор. Библ. 41 назв.

60432. Пространственные препятствия и реакционная способность органических соединений. Юкава (有機化合物の立體障害と反應性・湯川泰秀), 科學, Кагаку, 1957, 27, № 2, 63—68 (японск.)

Обзор. Библ. 18 назв.

60433. Стереохимия первичного углеродного атома. IV. Разложение оптически активного 1-бутил-1-*d*-хлорсульфита. Стрейтуисер, Шеффер (Stereochemistry of the primary carbon. IV. The decomposition of optically active 1-butyl-1-*d*-chlorosulfite. Streitwieser Andrew, Jr, Schaeffer William D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 379—381 (англ.)

При разложении оптически активного 1-бутил-1-*d*-хлорсульфита $C_3H_7CHDOSOCl$ (I) как без р-рителя, так и в р-ре диоксана получен C_3H_7CHDCl (II) соответственно с 91% и 86,5%-ной инверсией, тогда как разложение в р-ре диоксана I, очищ. вакуумной перегонкой, при тех же условиях шло значительно медленнее с образованием II, имеющего оптич. активность, соответствующую 33%-ной инверсии (при 67%-ной рацемизации или 66,5%-ной инверсии при 33,5%-ном сохранении конфигурации). Предполагают, что образование II из I происходит по механизму S_Ni, катализируемому Cl^-, имеющемся в неочищ. I, и одновременно через промежуточное образование ионной пары карбониевого иона с хлорсульфитным ионом с образованием рацемата. I получен из свежеперегнанного $SOCl_2$ и оптически активного 1-*d*-бутанола-1 в пентане, в ледяной бане с выходом 75%, т. пл. 65—72°/15 *мм*. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 47789. В. Антоновский

60434. Стереохимия первичного углеродного атома. V. Оптически активный α-дейтеробензиловый спирт. Стрейтуисер, Вулф (Stereochemistry of the primary carbon. V. Optically active benzyl-α-d alcohol. Streitwieser A., Jr, Wolfe J. R., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 903—907 (англ.)

Синтезирован оптически активный α-дейтеробензиловый спирт (I) и изучены его превращения. В смесь 1,8 моля безводн. $SnCl_2$ и 400 *мл* абс. эфира в течение 4 час. введены 4 моля DCl (газа), затем добавлено 0,82 моля бензонитрила, после перемешивания (1 час) и выдержки (24 часа) смесь обработана, как описано ранее (Williams, J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 2248), получен C_6H_5CDO (II), т. кип. 57—58°/7—8 *мм*, выход 27% (считая на D_2O). К р-ру *н*-C_3H_7MgBr (из 0,4 моля Mg) прибавлен эфир. р-р 0,4 моля смеси изоборнеола и борнеола (получена восстановлением природной камфоры $LiAlH_4$); после добавления 700 *мл* абс. C_6H_6 эфир отогнан (до 75°), к охлажд. смеси прибавлено 0,23 моля II; полученный I для очистки переведен в кислый фталат (0,30 моля фталевого ангидрида, 14 час., 110°), который перекристаллизован из C_6H_6-циклогексана, выход 59%, $[\alpha]^{25-26}D$ +0,202—0,205± ±0,004—0,012° (*c* 20—25, ацетон). Из 0,35 моля кислого фталата I восстановлением 1,4 моля $LiAlH_4$ с последующей перегонкой на колонке получен (−)-I, $[\alpha]^{20-25}D$ −1,304—1,355±0,005° (*l* 2; без р-рителя). Для увеличения кол-в применяемого материала I разбавляли $C_6H_5H_2OH$. К р-ру $(CH_3)_3COK$ [из 0,051 моля K и 45 *мл* $(CH_3)_3COH$] прибавлено 0,046 моля I, $[\alpha]^{20}D$ −0,265±0,003° (*l* 2) и после 15-минутного перемешивания 0,047 моля α-нафтилизотиоцианата, после 3,5-часового перемешивания под N_2 прибавлена вода и HCl до нейтр. р-ции. Упариванием в вакууме получено 74% α-дейтеробензил-α-нафтилтиокарбамата, т. пл. 95—99,5° (из сп.-воды), который после 12 час. кипячения со смесью 0,036 моля $(C_6H_5)_2CHBr$ в 150 *мл* C_6H_6, отгонки р-рителя, извлечения петр. эфиром, дал 37% α-дейтеробензилбромида (III), т. кип. 76—76,5°/6—7 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ +0,076±0,007° (*l* 1), вращение не меняется при 0,5-часовом нагревании до 120°. Из 0,021 моля I ($[\alpha]^{20}D$ −0,103±0,006°) и 0,021 моля PBr_3 также получен III, выход 64%, $[\alpha]^{20}D$ +0,105±0,005° (*l* 1). К кипящей смеси 0,14 моля $CH_3COOH\cdot N(CH_3)_4$ и 100 *мл* ацетона прибавлено 0,019 моля III, $[\alpha]^{20}D$ 0,156±0,005° (*l* 2), после 4 час. кипячения выливают в воду, извлекают эфиром, перегоняют, получено 69% ацетата I, т. кип. 93—95°/7 *мм*, $\alpha^{20}D$ −0,018±0,004°. Из 0,037 моля I ($[\alpha]^{25}D$ − 0,860 ± 0,004°; *l* 4), 0,1 моля пиридина, 20 *мл* пентана, 0,05 моля CH_3COCl (4 часа при ~ 20) получено 90% ацетата I, $[\alpha]^{25}D$ −0,208±0,004°. (−)- I, (−)-(III), (−)-ацетат I и (+)-кислый фталат I имеют одинаковую конфигурацию. Исследована кинетика рацемизации III в р-ре диацетата этиленгликоля в присутствии LiBr; k_2 9,46±0,21 · 10^{-2} *лмоль*$^{-1}$*мин*$^{-1}$. В. Потапов

60435. Стереохимические исследования в ряду α-арилкарбоновых кислот, в частности среди фенил- и 2-тиенилзамещенных соединений. Петтерссон (Stereochemical studies in the α-aryl carboxylic acid series with special reference to phenyl- and 2-thienyl-substituted compounds. Pettersson Kurt), Arkiv kemi, 1957, 10, № 4, 297—323 (англ.)

Подробное обсуждение вопроса о стереохим. отношениях в ряду α-фенил и α-2-тиенилкарбоновых к-т. Детально излагаются методы определения конфигурации: непосредственный хим. переход, сравнение вращения и, в особенности, метод квазирацематов. Описано восстановление амидов до аминов действием $LiAlH_4$. 0,6 *г* (+)-гидратропамида, $2\alpha^{23}D$ +1,9°, в 50 *мл* эфира прибавляют по каплям к суспензии 0,2 *г* $LiAlH_4$ в эфире, после обычной обработки получен α-фенилпропиламин, $[\alpha]^{25}D$ −8,4°. Аналогично превращены в соответствующие амины (+)-α-фенилбутирамид (I) и (+)-α-фенилвалерамид (II). Приведены данные ИК-спектров I и II, данные о вращении к-т исследуемого ряда, их амидов и анилидов в разных р-рителях. Библ. 94 назв. В. Потапов

60436. Изучение стереохимии эфедрина и ψ-эфедрина. Уиткоп, Фолц (Studies on the stereochemistry of ephedrine and ψ-ephedrine. Witkop Bernhard, Foltz Calvin M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 197—201 (англ.)

Из (−)-эфедрина (I) после перевода в четвертичное основание и расщепления по Гофману образуется окись (+)-*транс*-β-метилстирола (*транс*-II) с вальденовским обращением при $C_{(2)}$. Раскрытие цикла в последней в присутствии к-ты идет с частичным вальденовским обращением и образованием смеси *эритро*- и *трео*-гликолей (III и IV), различающихся конфигурацией при C_1. Аналогично четвертичное основание (+)-ψ-эфедрина (V) дает (+)-*цис*-II, из которого также образуется смесь III и IV. Доказательством того, что I и V отличаются лишь конфигурацией при C_1, является происходящее при гидрировании над

Pd/C превращение обеих окисей (*цис-* и *транс-*II), с исчезновением асимметрии у C_1, в один и тот же (—)-бензилметилкарбинол (VI). Р-р 113,4 *г* гидрата I в 150 *мл* CH_3OH встряхивался с 88 *г* CH_3J, через 1 час смесь обработана р-ром 14,3 *г* Na в 400 *мл* CH_3OH и затем еще 88 *г* CH_3J, получено 143 *г* четвертичного йодида I (т. пл. 214°), который после растворения в 300 *мл* воды, обработки Ag_2O (из 99,7 *г* $AgNO_3$), перегонки с паром, разгонки на колонке дал (+)-*транс*-II, т. кип. 87,5°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5202, $[\alpha]^{20}D$ 50,0° (*с* 1,17; $CHCl_3$), $[\alpha]^{t}D$ 117,6° (без р-рителя). Аналогично из четвертичного основания (+)-V получено 24.6% (+)-*цис*-II, т. кип. 80,0—80,5°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,5206, $[\alpha]^{20}D$ 47,5° (*с* 1,17; $CHCl_3$), $[\alpha]^{t}D$ 16° (без р-рителя). Из 0,64 *г* *транс*-II при гидрировании (1 *ат*, 20°, 1 час, 0,20 *г* Pd/C) получено 0,46 *г* VI, который выделен в виде *n*-толуолсуфоната, т. пл. 69,0—70,0° (из ацетона-лигр.), $[\alpha]^{20}D$ —25,1° (*с* 5,22; $CHCl_3$). Аналогично *цис*-II также дает VI. Из 1,0 *г* *цис*-II в 50 *мл* воды и 5 капель 60%-ной $HClO_4$ (при ~ 20°, ~ 3 часа) получено 1,04 *г* в-ва, обработка которого C_6H_5COCl в пиридине дала дибензоат IV, т. пл. 89,5—91° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ 0,0° (*с* 6,7; $CHCl_3$), выход 42,9% (считая на II); обработкой KOH получен IV, т. пл. 61—62° (из эф.-лигр.), $[\alpha]^{20}D$ —60,6° (*с* 0,94; $CHCl_3$). Из смеси выделено также 0,36 *г* дибензоата III, т. пл. 95—97°, $[\alpha]^{20}D$ —60,9° (*с* 0,46; $CHCl_3$). В. Потапов

60437. **Стереохимия 1-фенил-1,2-пропандиолов и α-изоэфедрина. Фолц, Уиткоп** (The stereochemistry of the 1-phenyl-1,2-propanediols and α-isoephedrine. Foltz Calvin M., Witkop Bernhard), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 201—205 (англ.)

Получив гидрированием $C_6H_5C{\equiv}CCH_3$ (I) чистый *цис*-пропенилбензол (II), авторы действием $KMnO_4$ (*цис*-гидроксилирование) превратили его в D,L-*эритро*-1-фенилпропандиол-1,2 (*эритро*-III), а действием комплекса йода с C_6H_5COOAg через стадию дибензоата в *трео*-III. Сравнение ИК-спектров *эритро-* и *трео*-III и их дибензоатов с соответствующими соединениями, полученными из эфедрина, подтверждает конфигурации, принятые ранее (см. пред. реф.). На основании полученных данных *d*-форме α-изоэфедрина приписывается *эритро*-конфигурация (V). Рассматриваются

```
           NHCH₃ OH
             |     |
C₆H₅ — C ——— C — CH₃
             |     |
             H     H      V
```

также конфигуративные отношения других родственных соединений. Р-р 19,7 *г* I в 50 *мл* циклогексана при гидрировании (1 *ат*, ~ 20°, 2 *г* катализатора Линдлара (Helv. chim. Acta, 1952, 35, 446)) дает 67,3% II, т. кип. 69,0—69,5°/28 *мм*, $n^{20}D$ 1,5285—1,5363. К 4 *г* II в 50 *мл* ацетона при 4—5° в течение 45 мин. прибавлялся р-р 4,72 *г* $KMnO_4$ в 480 *мл* воды, через ~12 час. осадок MnO_2 отфильтрован, фильтрат нейтрализован HCl до pH 7,0—7,5, упарен в вакууме; извлечением этилацетатом получено 41,5% *эритро*-III, т. пл. 93,5—95° (из ацетона-лигр.); при действии C_6H_5COCl в пиридине дает дибензоат, т. пл. 103—104,5° (из CH_3OH). К суспензии 15,6 *г* сухого C_6H_5COOAg в 150 *мл* C_6H_6 прибавлено 8,6 *г* йода и после кипячения 30 мин. 4,00 *г* II в 25 *мл* C_6H_6; кипячение и перемешивание продолжено 24 часа, из фильтрата получено 64,2% дибензоата *трео*-III, т. пл. 77—78,5° (из CH_3OH). Гидролиз последнего KOH дает *трео*-III, т. пл. 55—57° (из эф.-лигр.). Из 11,82 *г* II действием C_6H_5COOOH в C_6H_6 получено 51,9% *цис*-1-фенил-1,2-эпоксипропана (IV), т. кип. 92—93°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,5202. Раскрытие окисного кольца в условиях, описанных в предыдущем сообщении, приводит к смеси дибензоатов *эритро-* и *трео*-III. Приведены ИК-спектры *эритро-* и *трео*-III, их дибензоатов и IV. В. Потапов

60438. **Конфигурация диастереомеров 2,3-дифенилбутиронитрила, полученных при α-фенилэтилировании калийфенилацетонитрила. Брейсен, Хаусер** (Configurations of diastereoisomers of 2,3-diphenylbutyronirile obtained in the α-phenylethylation of potassiophenylacetonitrile. Brasen Wallace R., Hauser Charles R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 395—397 (англ.)

В полученном ранее (РЖХим, 1957, 851) высокоплавком изомере 2,3-дифенил-бутиронитрила (Iа) (т. пл. 132—133°) CN-группа превращена в CH_3 с образованием *мезо*-α,α'-диметилдибензила (II). Это доказывает, что Iа имеет *эритро*-конфигурацию. Низкоплавкий *трео*-изомер (Iб) быстро и полностью изомеризуется в Iа в присутствии калийфенилацетонитрила в жидком NH_3. Из смеси 0,5 моля Iа, 100 *мл* 50%-ной H_2SO_4 и 300 *мл* лед. CH_3COOH после ~ 100 час. кипячения, разбавления водой, очистки через К-соль получено 90% 2,3-дифенилмасляной к-ты (III), т. пл. 184—185° (из водн. ацетона). Суспензию 0,45 моля III в 200 *мл* C_6H_6 и 0,9 моля $SOCl_2$ нагревают до растворения осадка, избыток $SOCl_2$ и 100 *мл* C_6H_6 отгоняют, прибавляют 200 *мл* лигроина, осадок хлорангидрида III кипятят с 500 *мл* абс. спирта до растворения, при охлаждении получено 90% этилового эфира III, т. пл. 91—92°. 0,35 моля последнего в 400 *мл* эфира при восстановлении 0,25 моля $LiAlH_4$ в 200 *мл* эфира (кипячение 3 часа, разложение избытка $LiAlH_4$ этилацетатом) дали 99% 2,3-дифенилбутанола (IV), т. пл. 111—112° (из лигр.). IV получается также с выходом 98% при действии $LiAlH_4$ на хлорангидрид III. Из 0,15 моля IV, 0,165 моля *n*-толуолсульфохлорида в 50 *мл* пиридина (12 час. ~ 20°, выделение, как описано ранее; Cram D. J., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3863) получено 93% *n*-толуолсульфоната IV, т. пл. 90,5—91° (из бзл. и лигр.). Из 0,056 моля последнего и 0,502 моля $LiAlH_4$ в 425 *мл* эфира (перемешивание 24 часа, ~ 20°) получено 97% II (выделение, как описано ранее; Cram D. J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2129), т. пл. 124,5—125,5°. Хлорангидрид III действием конц. воды. NH_3 превращается с выходом 60% в 2,3-дифенилбутирамид, т. пл. 193—193,5°, который после нагревания с $SOCl_2$ дает 70% Iа. В. Потапов

60439. **Стереохимическое направление алкилирования фенилацетонитрила и фенилуксусной кислоты оптически активным α-фенилэтилхлоридом. Чеймберс, Брейсен, Хаусер** (Stereochemical course in the alkylation of phenylacetonitrile and phenylacetic acid with optically active α-phenylethyl chloride. Chambers William J., Brasen Wallace R., Hauser Charlec R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 879—881 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1957, 851 и пред. реф.) было показано, что алкилирование фенилацетонитрила (I) и фенилуксусной к-ты (II) α-фенилэтилхлоридом в жидком NH_3 приводит к образованию *эритро*-форм 2,3-дифенилбутиронитрила (III) и 2,3-дифенилмасляной к-ты (IV). Авторы провели те же превращения с оптически активным L-(+)-α)-фенилэтилхлоридом (V) с образованием оптически активных *эритро*-форм. В смесь 0,2 моля α-фенилэтилового спирта ($\alpha^{25}D$ —38,24°, *l* = 1 *дм*, без р-рителя), 0,6 моля сухого пиридина и 200 *мл* сухого $CHCl_3$ при —13 —9° добавили 0,2 моля $POCl_3$, после 5 мин. перемешивания прибавили р-р 0,8 моля сухого хлоргидрата пиридина в 150 *мл* сухого $CHCl_3$, смесь нагревали 3 часа при 40 ± 3°, выливали на лед, получено 62% V, т. кип. 53—54°/4.3 *мм*, $n^{25}D$ 1.5247, $\alpha^{24,6}D$ 84,31° (*l* = 1 *дм*, без р-рителя). К р-ру 0,101 моля KNH_2 в 600 *мл* жидкого NH_3 прибавили 0,102 моля I в 15 *мл* абс. эфира и че-

рез 5 мин. 0,1 моля **V** ($\alpha^{26}D$ +90,21°) в 15 *мл* абс. эфира; через 1 час NH_3 заменили эфиром, прибавили 100 *мл* 1,5 н. HCl, эфир отогнали, получили 88% D = (—)-**III**, [$\alpha^{326}D$ —24° (*c* 2; бзл.), т. пл. 134,5—135°. Аналогично из 0,11 моля KNH_2, 0,55 моля **II**, 0,05 моля **V** ($\alpha^{25}D$ +84,31°) получено 86% L-(+)-**IV**, т. пл. 185—186°, $[\alpha]^{26}D$ + 25,5° (*c* 4; абс. сп.). **III** и **IV** приписана D-конфигурация с учетом того, что при р-ции идет обращение конфигурации. Приведены значения a_D для **V** при 18,8°—30,1°. В. Потапов

60440. Стереохимия взаимодействия хлористого α-фенилэтилмагния и ацетальдегида. Преимущественное образование эритро-3-фенилбутанола-2. Эльфимова-Фелкина, Фелкин (Stéréochimie de l'action du chlorure d'α-phényléthyl magnésium sur l'acétaldéhyde. Formation prédominante de l'érythro phényl-3 butanol-2. Elphimoff-Felkin Irène, Felkin Hugh), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 450—452 (франц.)

В различных условиях взаимодействие хлористого α-фенилэтилмагния (**I**) с CH_3CHO (**II**) приводит всегда к смесям, в которых преобладает *эритро*-3-фенилбутанол-2 (*эритро*-**III**), а *трео*-**III** содержится в меньшем кол-ве. Продукты р-ции разделялись хроматографически в газовой фазе (приведены кривые разделения заведомых и полученных из р-ции смесей). Найдено, что отношение *эритро*-**III** : *трео*-**III** колеблется от 5 до 20. Следовательно стереоспецифичность [lg (выход *эритро*-**III**: выход *трео*-**III**)] исследованной р-ции колеблется от 0,7 до 1,3. Авторы объясняют такой результат тем, что **II** сначала образует комплекс с одной молекулой **I**, который затем реагирует со второй молекулой **I**. Преобладание *эритро*-**III** объясняется тем, что его переходное состояние энергетически выгоднее, так как в нем наиболее объемистые группы (C_6H_5- и O-атом, связанный с первой молекулой **I**) максимально удалены друг от друга. **I** получают из $C_6H_5CH(Cl)CH_3$ и Mg (избыток) в разб. эфир. р-ре (0—10°), выход 65%. Р-р **I** концентрируют до ~ 1,5 *M* и прибавляют к 5—10 *M* эфир. р-ру **II**, и фракцию с т. кип. 100—120°/16 *мм* хроматографируют в газовой фазе (приведено подробное описание), выходы **III** низки, выделяется до 80% этилбензола, в некоторых опытах — α-фенилэтанол и 2,3-дифенилбутан. Лучший метод синтеза **III**: прибавляют 0,6 моля **II** к 1 молю **I** (—15°; 15—20°, 48 час.), затем при кипячении — еще 1 моль **II** и получают смесь, содержащую 35% **III**. Чистые *эритро*-**III** (т. кип. 109°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,5175) и *трео*-**III**, т. кип. 106°/17 *мм*, $n^{25}D$ 1,5167) получены омылением кислых 3-нитрофталата *эритро*-**III**, т. пл. 157—158°, и фталата *трео*-**III**, т. пл. 129—131°. Н. Волькенау

60441. Стереохимия раскрытия иминного кольца этиламином. Гирарделли, Лукас (Stereochemistry of the opening of the imine ring with ethylamine. Ghirardelli Robert, Lucas Howard J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 734—741 (англ.)

Показано, что действие этиламина (**I**) на L-(—)-*транс* 2,3-иминобутан[L-(—)-*транс*-**II**], L-(+)-*транс*-N-этил-2,3-иминобутан (*транс*-**III**) или *цис*-N-этил-2,3-иминобутан (*цис*-**III**) сопровождается *транс*-размыканием иминного кольца. Аналогично протекает действие NH_3 на *транс*-**III**, а также **I** на D-(+)-*транс*-2,3-эпоксибутан (**IV**). Мезобутандиол-2,3, полученный из технич. бутиленгликоля, и D-(—)-*транс*-бутандиол-2,3 (из технич. левовращающего бутиленгликоля) превращены, как описано ранее (J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 2546; 1948, **70**, 990) соответственно в *цис*-2,3-эпоксибутан (*цис*-**V**) и D-(+)-2,3-эпоксибутан [D-(+)-**V**]. Изомерные 3-аминобутанолы-2 получены по методу, описанному ранее (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 944). Р-р 0,29 моля *цис*-**V** в 5 молях 70%-ного водн. **I** нагревают в ампуле 7 дней при 100°, избыток **I** отгоняют, к остатку добавляют KOH, выход DL-*трео*-3-этиламинобутанола-2 (DL-*трео*-**VI**) 85%, т. кип. 69,3—70,2°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4366, d^{25} 0,879; дитозилат, т. пл. 111,1—111,5°. Аналогично из D-(+)-**V** получен L-(+)-*эритро*-**VI**, выход 84%, т. кип. 69,2—69,5°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4387, d^{25} 0,888, $[\alpha]^{25}D$ + 31,2° (без р-рителя). *Цис*-**II** и *транс*-**II** получены по методу, известному ранее (Wenker H., J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 2329). Из 0,182 моля DL-*трео*-**VI** и 18,30 *мл* 19,8 н. H_2SO_4 с последующим удалением воды в вакууме получен кислый сульфат DL-*трео*-**VI**, т. пл. 197—199°. К р-ру 0,294 моля последнего в 125 *мл* воды при 5—10° и механич. перемешивании добавляют 1,3 моля KOH в 40 *мл* воды, смесь нагревают постепенно до 104°, отгоняют *цис*-**III**, выход после очистки 72%, т. кип. 81,0—81,8°/746 *мм*, $n^{25}D$ 1,3968, d^{25} 0,743. Аналогично из L-(+)-*эритро*-**VI** получено 73% *транс*-**III**, т. кип. 91,0—91,8°/745 *мм*, $n^{25}D$ 1,4042, d^{25} 0,760, $[\alpha]^{25}D$ 24,7° (без р-рителя). Р-р 0,20 моля *цис*-**II** в 5,6 моля 15 *M* NH_4OH нагревают 2 недели до 100°; затем избыток NH_3 отгоняют, остаток насыщают KOH (получено 71% DL-*трео*-2,3-диаминобутана, т. кип. 55,3—59,3°/60 *мм*, $n^{25}D$ 1,4428. Аналогично из L-(—)-*транс*-**II** получено 67% *мезо*-2,3-диаминобутана, т. кип. 56,1—60,5°/60 *мм*, $n^{25}D$ 1,4438; из L-(+)-*транс*-**III** — 51% L-(+)-*эритро*-2-амино-3-этиламинобутана (L-(+)-*эритро*-**VII**), т. кип. 84,1 — 85,0°/100 *мм*, $n^{25}D$ 1,4340, d^{25} 0,823, $[\alpha]^{25}D$ 37,2° (без р-рителя). Таким же способом, но с заменой NH_3 на **I** проведены р-ции: L-(—)-*транс*-**II** превращен в D-(—)-*эритро*-**VII**, выход 66%, т. кип. 85,1—85,7°/100 *мм*, $n^{25}D$ 1,4347, d^{25} 0,823, $[\alpha]^{25}D$ — 36,7° (без р-рителя); *цис*-**II** превращен в DL-*трео*-**VII**, выход 47%, т. кип. 82,1—83,3°/100 *мм*, $n^{25}D$ 1,4328, d^{25} 0,816; L-(+)-*транс*-**III** превращен в *мезо*-2,3-*бис*-(этиламино)-бутан (мезо-**VIII**), выход 51%, т. кип. 63,8—64,5°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4297, d^{25} 0,806, $[\alpha]^{25}D$ + 0,48°; *цис*-**III** превращен в DL-*трео*-**VIII**, выход 48%, т. кип. 64,6—65,8°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4299, d^{25} 0,809. Доказательством *трео*-конфигурации последнего является его расщепление на оптич. антиподы действием дибензоилвинной к-ты в абс. спирте, с выделением L-(+)-*трео*-**VIII**, т. кип. 65,0—65,8°/20 *мм*, $[\alpha]^{25}D$ + 106,0°. Для установления конфигуративных связей других соединений проводилось N-этилирование действием C_2H_5J и другие превращения. С целью экономии исходных 2,3-эпоксибутанов разработка методов ряда превращений проводилась на 1,2-эпоксибутане. В. Потапов

60442. Затрудненное вращение в ариламинах. XIX. Влияние заместителей в положении 4 на оптическую устойчивость производных 1-амино-2-метилнафталина. Адамс, Гибс (Restricted rotation in aryl amines. XIX. Effect of substituents in the 4-position on the optical stability of 1-amino-2-methylnaphthalene derivatives. Adams Roger, Gibbs H. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 170—173 (англ.)

Определены полупериоды рацемизации (ППР) в $HCON(CH_3)_2$ при 118° оптически активных 4-замещ. N-бензолсульфонил-N-карбоксиметил-1-амино-2-метилнафталинов (приведены заместитель в положении 4, ППР в часах): CN (**I**), 0,62; NO_2 (**II**), 0,66; C_6H_5S (**III**), 1,7; $C_6H_5SO_2$ (**IV**), 1,9; H (**V**), 4,6; CH_3 (**VI**), 5,4; CH_3O (**VII**), 8. Из приведенных данных сделан вывод, что электроноакцепторные заместители (ЭА) в положении 4 ускоряют рацемизацию, а электронодонорные (ЭД) замедляют ее. Авторы считают, что рацемизация исследуемых в-в осуществляется двумя путями: через непосредственное преодоление пространственных препятствий, существующих между группами, связанными с N и орто-заместителями, или через плоское промежуточное хиноидное состояние. Так как промежуточное состояние осуществляется за счет миграции

свободной электронной пары N в ядро, понятно, что ЭА 4-заместители ускоряют, а ЭД замедляют рацемизацию. Отмечено аномальное влияние C_6H_5S-группы. Константа Хамметта (σ+0,075) показывает, что C_6H_5S должна быть слабой ЭА группой, а $C_6H_5SO_2$ (σ +0,95) сильной, в то время как ППР для **III** и **IV** почти одинаковы. Вероятно, на рацемизацию **III** влияют дополнительные факторы. Нитрованием 2-метилнафталина получают 1-нитро-2-метилнафталин, который восстанавливают до 1-амино-2-метилнафталина и из последнего получают N-бензолсульфонил-1-амино-2-метилнафталин (**VIII**). Нитрованием **VIII** синтезируют 4-нитро-**VIII** (**IX**). Бромированием 75 *г* **VIII** в 775 *мл* лед. CH_3COOH с помощью 50,3 *г* Br_2 в 30 *мл* лед. CH_3COOH (прибавление 30 мин.; ~100°, 30 мин.; 15—20°, ~12 час.) получают 4-бром-**VIII** (**X**), выход 67%, т. пл. 182,5—183,5 (из сп.). Нагревая 20 *г* **X**, 6,16 *г* $CH_2(CN)_2$ и 7 *мл* пиридина (200—220°, 23 часа; разложение льдом с конц. HCl) синтезируют 4-циан-**VIII** (**XI**), выход 47%, т. пл. 183—184° (из сп.). При кипячении суспензии 41,3 *г* Cu_2O в 70 *г* C_6H_5SH и 280 *мл* абс. спирта (3 часа сильное перемешивание) получают C_6H_5SCu, выход 82%, обугливается при ~280°. Нагревая 25 *г* **X**, 12,6 *г* C_6H_5SCu, 50 *мл* пиридина и 50 *мл* хинолина (185°, 10 час., разложение льдом с конц. HCl) получают 4-фенилмеркапто-**VIII** (**XII**), выход 68%, т. пл. 196,5—197,5° (из сп.). 20 *г* 1,3-диметилнафталина в 50 *мл* лед. CH_3COOH нитруют 12,8 *г* 70%-ной HNO_3 (охлаждение; 15—20°, 1 час) до 1-нитро-2,4-диметилнафталина (**XIII**), выход 58%, т. пл. 84—84,5° (из сп.). К суспензии 23 *г* скелетного Ni в р-ре 30 *г* **XIII** в 500 *мл* абс. CH_3OH (~60°) прибавляют 28 *г* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 28 *мл* абс. CH_3OH (прибавление 45 мин.; ~100°, 45 мин.), получают 1-амино-2,4-диметилнафталин (**XIV**), выход 96%, т. пл. 71—71,5° (из CH_3OH-воды, 1 : 1). Строение **XIV** доказано окислением 50%-ной HNO_3 до *о*-фталевой к-ты и сравнением УФ-спектра со спектрами 1- и 2-аминонафталинов. Из 24,6 *г* **XIV** в 100 *мл* пиридина и 27,9 *г* $C_6H_5SO_2Cl$ (прибавление при 10°; 15—20°, 2 часа) синтезируют N-бензолсульфонил-**XIV** (**XV**), выход 90%, т. пл. 211—212,5° (из лед. CH_3COOH). Из **VIII**, Na и $BrCH_2COOCH_3$ (молярное отношение 1 : 1,1 : 1,1) в 10 ч. абс. спирта (кипячение 20—24 часа) получают N-карбометоксиметил-**VIII** (**XVI**), выход 77%, т. пл. 123,5—124° (из CH_3OH). Тем же методом из **XV**, **XI** и **XII** получают соответствующие 4-замещ. **XVI** (приведены заместитель в положении 4, выход в %, т. пл. в °С): CH_3 (**XVII**), 81, 123—123,5 (из петр. эф.); CN (**XVIII**), 72, 131,5—132,5 (из CH_3OH); C_6H_5S (**XIX**), не выделен в кристаллич. форме. **XVI—XVIII** и **XI** гидролизуют кипячением (5—10 час.) с 18 ч. лед. CH_3COOH и 10 ч. 10%-ной H_2SO_4, получают соответственно (выход в % и т. пл. в °С): **V**, 84, 218—219 (из CH_3COOH-воды); **VI**, 92, 209,5—210 (из CH_3COOH); **I**, 82, 195,5—196,5 (из CH_3COOH); **III**, 49, 238—238,5 (из сп.). 3,47 *г* **III** окисляют с помощью 17 *мл* 30%-ной H_2O_2 в 90 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 1 час) до **IV**, выход 59%, т. пл. 216—216,5° (из этилацетата-петр. эф., 1 : 1). Из **IX** действием $BrCH_2COOCH_3$ синтезируют 4-нитро-**XVI** и гидролизуют его до **II**, выход 98%, т. пл. 209,5—210,5° (из CH_3COOH). **II** восстанавливают до N^1-бензолсульфонил-N^1-карбоксиметил-1,4-диамино-2-метилнафталина (**XX**). 30 *г* **XX** · HCl кипятят 23 часа с 1 *л* абс. спирта и 10 *мл* конц. H_2SO_4, выход хлоргидрата N^1-бензолсульфонил-N^1-карбэтоксиметил-1,4-диамино-2-метилнафталина (**XXI** · HCl) 62%, т. пл. 155—156° (из сп.-воды, 2 : 1). К суспензии 5 *г* **XXI** · HCl в 0,5 *л* разб. HCl (1 : 1) прибавляют р-р 0,95 *г* $NaNO_2$ в 50 *мл* воды (0—5°), разлагают избыток HNO_2, выливают постепенно (2 часа) в 2,5 *л* кипящей 10%-ной H_2SO_4, выход N-бензолсульфонил-N-карбоксиметил-1-амино-4-окси-2-метилнафталина (**XXII**) 79%, т. пл. 224—225° (разл.; из воды-сп., 3 : 1). К суспензии 2 *г* **XXII** в 25 *мл* CH_3OH прибавляют эфирный р-р CH_2N_2 (0—5°, 15 мин.), выход 4-окси-**XVI** (**XXIII**) 65%, т. пл. 170—170,5° (из петр. эф.-бзл., 3 : 1). **XXIII** получают также кипячением (24 часа) 10 *г* **XXII** в 0,5 *л* абс. CH_3OH и 5 *мл* конц. H_2SO_4, выход 70%. К суспензии 4,8 *г* **XXIII** в 3,14 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и 18,5 *мл* CH_3OH прибавляют р-р 2,78 *г* KOH в 12 *мл* воды (кипячение 1 час), выделяют **VII**, выход 71%, т. пл. 223—225° (из сп.-воды, 1 : 1). Синтезированные к-ты разделяют на оптич. антиподы через соли с цинхонидином (**XXIV**) (р-ритель этилацетат, CH_3OH или их смесь), выделен во всех случаях только менее растворимый антипод. Получены соли с **XXIV** (приведены к-та, т. пл. соли в °С, $[\alpha]D$ (т-ра в °С)): (—)-**I**, 190—191 (из сп.), —98,5° (23) в $HCON(CH_3)_2$; (—)-**II**, 177—178 (из этилацетата-CH_3OH, 95 : 5), —76,6° (30) в сп.; (—)-**III**, 164—164,5 (тот же р-ритель), 89,4° (30) в сп.; (—)-**IV**, 200—201 (то же, 9 : 1), —38,3° (30) в сп.; (—)-**V**, 209,5—210 (то же, 9 : 1), —122,1° (29) в сп.; (—)-**VI**, 206,5—207 (то же, 95 : 5), —116,1° (25) в сп.; (—)-**VII**, 222—223 (из CH_3OH), —51,6° (25) в $HCON(CH_3)_2$. Из солей с **XXIV** оптически активные к-ты выделяют действием холодной HCl (1 : 1) (приведена к-та, т. пл. в °С, $[\alpha]^{30}D$ в $HCON(CH_3)_2$): (—)-**I**, 185—186, —82,4; (—)**II**, 105—110, —35,5; (—)-**III**, 192—193, —41,7; (—)-**IV**, 145—150, —19,1; (—)-**V**, 191—192, —82,4; (—)-**VI**, 179—180, —72,8; (—)-**VII**, 202—203, —54,2. Приведены данные ИК-спектров для C_6H_5SCu, **VII**, **XXII** и **XXIII**. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1956, 71539.

Н. Волькенау

60443. Повторное определение скорости рацемизации 6-нитро-, 4,6′-динитро- и 4,6,4′-тринитродифеновых кислот в щелочном растворе. Брукс, Гаррис, Хаулетт (A redetermination on the racemisation velocities of 6-nitro-, 4 : 6′-dinitro-, and 4 : 6 : 4′-trinitrodiphenic acid in alkaline solution. Brooks Jean W., Harris Margaret M., Howlett K. E.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1934—1935 (англ.)

Изучена кинетика рацемизации нитрозамещ. дифеновых к-т в 2 н. Na_2CO_3 (р-ция 1-го порядка). Ниже перечисляются заместители, $E_{акт}$ *ккал/моль*, lg A сек$^{-1}$, $\Delta S_{акт}$ энтр. ед.: 6-нитро, 22,6, 10,6, —12,2; 4,6′динитро, 22,6, 10,1 —14,7; 4,6,4′-тринитро, 22,6, 9,7, —16,3. Таким образом, введение нитрогрупп в пара-положение сказывается, в основном, на величине $\Delta S_{акт}$.

М. Вольпин

60444. Конфигурация и свойства непредельных кислот и их производных. 6. О реакционной способности стереоизомерных кротоновых кислот и их эфиров. Плисов А. К., Богатский А. В., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 360—364

Установлено, что кротоновая к-та (**I**) и ее эфиры гидрируются на Pt (в абс. сп.) и на $Pd/BaSO_4$ (в абс. сп. и в лед. CH_3COOH) значительно медленнее, чем изокротоновая к-та (**II**) и ее эфиры, что согласуется с *транс*-конфигурацией **I** и *цис*-конфигурацией **II** (ср. сообщение 5, РЖХим, 1956, 64787). Увеличение спиртового радикала сложноэфирной группы ведет к уменьшению скорости гидрирования эфиров **I**. Метиловый эфир **II** (**III**) получен из Ag-соли **II** и CH_3J; *н*-бутиловый эфир (**IV**), изобутиловый (**V**) и изоамиловый (**VI**) эфиры **II** синтезированы из Ag-соли **II** и соответствующих бромалкилов. Аналогичные эфиры **I** (**IIIa**, **IVa**, **Va**, **VIa**) получены нагреванием **I** с соответствующими спиртами. Бензиловые эфиры **II** (**VII**) и **I** (**VIIa**) синтезированы из K-солей **II** и **I** с C_6H_5-CH_2Cl в CH_3OH при длительном нагревании. Приведены полученные эфиры, т. кип. $n^{20}D$: **III**, 118°, 1,4175; **IV**, 62°/12 *мм*, 80—83°/42 *мм*, 1,4280; **V**, 56°/8 *мм*, 1,4185; **VI**, 74—76°/21 *мм*, 1,4250; **VII**, 121—122°/10 *мм*, 1,5110; **IIIa**, 121°, 1,4230; **IVa**, 178—180°, 1,4283; **Va**, 171°,

1,4220; **VIa**, 182—185°, 1,4265; **VIIa**, 125°/5 *мм*, 138°/12 *мм*, 1,5180. В. Райгородская

60445. ***Цис-* и *транс-* α,β-дицианстильбены. Часть I. Геометрическая конфигурация и циклизация *транс*-изомера, ранее принятого за динитрил дифенилмалеиновой кислоты. Ко, Гейл, Линстед, Тиммонс** (The *cis-* and *trans*-α,β-dicyanostibenes. Part I. The geometrical configuration and cyclisation of the *trans*-isomer, the previously alleged diphenylmaleidinitrile. Coe D. G., Gale M. M., Listead R. P., Timmons C. J.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 123—130 (англ.)

Транс-α,β-дицианстильбен (**I**) синтезирован щел. гидролизом соединений типа C_6H_5CHXCN, где X = Br (**II**), SCN (**III**), $OSO_2C_6H_4CH_3$-*n* (**IV**). Лучшие выходы получаются из **II** и **III**. Исходные в-ва с X = $OCOCH_3$ и $OCOC_6H_5$ образуют при действии нуклеофильных реагентов вместо **I** бензоин, что объяснено атакой по OCOR-связи. Показано, что выход **I** повышается с увеличением константы диссоциации отщепляемой к-ты HX. В свете предложенного механизма р-ции это объяснено легкостью образования $C_6H_5\overset{+}{C}HCN$ при стабильных X^- и легкостью образования $C_6H_5\overset{-}{C}XCN$ при сильно электроотрицательных X. $C_6H_5\overset{-}{C}XCN$ и $C_6H_5\overset{+}{C}HCN$ дают $C_6H_5CX(CN)CH(CN)C_6H_5$ (**V**) и далее с отщеплением HX **I**. Предложена наиболее вероятная конформация **V** и показано, что при отщеплении HX от **V** должен образоваться *транс*-**I**. УФ-спектр **I** близок к спектрам *транс*-стильбенов и не похож на спектры *цис*-стильбенов. На основании изучения УФ-спектра (падение интенсивности с введением CN-групп) и ИК-спектра **I** (частота C≡N 2240 $см^{-1}$) высказано предположение о неполной копланарности молекулы вследствие пространственных затруднений. *Транс*-конфигурация I установлена также рентгеноструктурным анализом (см. РЖХим, 1955, 39999). Действием конц. H_2SO_4 I превращен в 3-циан-2-фенилинденон-I (**VI**) с сохранением *транс*-расположения C_6H_5-групп. Структура **VI** доказана окислением щел. $KMnO_4$ до бензойной и фталевой к-т. **VI** превращен в соответствующий амид (**VII**), а **VII** в **VI**. Найдено, что **VI** и **VII** не гидролизуются до к-ты. Не удалось провести циклизацию **VI** за счет второй CN-группы. Гидрированием **VI** и **VII** получены соответственно 3-циан-(**VIII**) и 3-карбамид-2-фенилинданон-1 (**IX**). В кислом р-ре **VIII** и **IX** существуют в устойчивой кето-форме (сходство спектров **VIII**, **IX** и ацетофенона). **VIII** в нейтр. и щел. р-рах за 3 часа на воздухе полностью окисляется до **VI**. IX устойчив в нейтр. р-рах, а в щел. существует в виде енолята (устойчивая желтая окраска; спектр типичен для замещ. *транс*-стильбенов). Различие в спектрах **VI** и **VII** объяснено пространственными препятствиями, нарушающими копланарность C_6H_5- и H_2NCO-групп и большей способностью CN-группы к сопряжению. То же относится к разнице в спектрах динитрофенилгидразона (ДНФГ) **VI** и ДНФГ **VII**. Енолят **VIII** неустойчив. Добавление щелочи к конц. р-рам **VIII** (~1 *г/л*) вызывает пурпурную окраску, вероятно, вследствие промежуточного образования семихинона. Облучение **I** приводит к смеси, содержащей *цис*-изомер. К 26,5 *г* C_6H_5CHO и 56 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ прибавляют (< 20°) 16 *г* KCN в 50 *мл* воды; через ~12 час. (0°) переосаждают водой из смеси спирт-ацетон-эфир (2 : 2 : 1; 0°, 2 дня), получают **IV**, выход 90%, т. пл. 57—58° (из сп.). Из 65 *г* NH_4CNS в 250 *мл* спирта и 150 *г* **II** в 150 *мл* спирта (нагреть до кипения, профильтровать в 1,5 *л* воды) синтезируют **III**, выход 50%, т. пл. 65° (из бзл.-петр. эф.). Из *транс*-цианстильбена синтезируют динитрил α,β-дифенилянтарной к-ты (**X**) (Lapworth, MacRae, J. Chem. Soc., 1922, **121**, 1699) и кристаллизацией разделяют его на *мезо*-**X**, т. пл. 225°, и небольшое кол-во *dl*-**X**, т. пл. 160°. **I** получают следующими методами: а) из 75 *г* **II** и смеси 300 *мл* водн. NH_4OH (*d* 0,88) и 300 *мл* спирта (15—20°, 5 дней; разбавление 1,5 *л* воды), выход 35%, т. пл. 161° (из бзл., сп., CCl_4); б) из 40 *г* **III** в 250 *мл* спирта и 13 *г* KOH или 105 *мл* NH_4OH (0,5 часа), выход 52%; в) из 10 *г* **IV** в 30 *мл* ацетона и 30 *мл* NH_4OH (7 дней), выход 0,5 *г*; г) 10 *г* мезо-**X** нагревают (250°/100 *мм*, 4 часа; ток CO_2) с 0,5 *г* Pd-черни, выход 5%. 0,95 *г* **I** растворяют в 60 *мл* холодной конц. H_2SO_4 (18 час., разбавление 500 *мл* воды), нагревают 10 мин. с 2 н. NaOH, хроматографированием на Al_2O_3 выделяют **VI**, выход 97%, т. пл. 145° (из сп.), и 3% **VII**. При нагревании р-ра в H_2SO_4 (~100°, 15 мин.) получают 50% **VI** и 46% **VII**; ДНФГ **VI**, т. пл. 277—279° (из диоксана) (синяя окраска со спирт. щелочью). Гидролиз **VI** конц. H_2SO_4 (15—20°, 24 часа; ~100°, 25 мин.) приводит к **VII**, выход 92%. Из 1 *г* **I** в 60 *мл* конц. H_2SO_4 в тех же условиях тоже получают **VII**, выход 92%, т. пл. 225—227° (из сп.-диоксана); ДНФГ, т. пл. 281—283°, дает красную окраску со спирт. щелочью. Нагревая 2,5 *г* **VII** в 500 *мл* C_6H_6 с 16 *г* P_2O_5 (7 час.) синтезируют **VI**, выход 72%. 0,5 *г* **VI** в 60 *мл* этилацетата гидрируют над Pd/C (5%) до **VIII**, выход 70 *мг*, т. пл. 81—83° (из эф.-CH_3OH под N_2). Из 1 *г* **VII** в тех же условиях образуется **IX**, т. пл. 165° (из водн. CH_3OH с 0,5% CH_3COOH). Из сорбиновой к-ты через амид, т. пл. 167—170°, синтезируют нитрил *транс-транс*-сорбиновой к-ты, т. кип. 72—74°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,5152. Приведены данные УФ-спектров **I**, *транс*-цианстильбена, **III**, **VI** — **IX**, ДНФГ **VI** и ДНФГ **VII**, *мезо*-**X** и ИК-спектров **I**. Н. Волькенау

60446. Об абсолютной конфигурации линалоола и пространственном течении превращения линалоола в α-терпинеол. Прелог, Ватанабэ (Über die absolute Konfiguration von Linalool und über den sterischen Verlauf der Umwandlung von Linalool in α-Terpineol. Prelog Vladimir, Watanabe Eiji), Liebigs Ann. Chem., 1957, **603**, № 1—3, 1—8 (нем.)

Асимметрический синтез (АС) с участием $(CH_3)_2CH(CH_2)MgBr$ (**I**) и (—)-ментилового эфира α-кетомасляной к-ты (**II**) приводит к (+)-2-окси-2-этил-6-метилгептановой к-те (**III**), которая на основании аналогии с изученными ранее АС должна иметь абс. конфигурацию, выражаемую проекционной ф-лой **III**. Действием $LiAlH_4$ (+)-**III** превращена в гликоль (+)-(**IV**), тозилат которого при дальнейшем восстановлении $LiAlH_4$ дает (—)-тетрагидролиналоол (—)-(**V**), который получен также гидрированием (—)-линалоола (**VI**) (см. схему *1*): тем самым доказывается конфигурация последнего. Известно, что (—)-**VI** при циклизации дает (+)-α-терпинеол (**VII**). Авторы считают, что р-ция идет по механизму S_N1, причем атака донора электронов и отщепление гидроксила идут

1) HO—C(COOH)(CH₂CH₃)—R (+)-III → HO—C(CH₂OH)(CH₂CH₃)—R (+)-IV → HO—C(CH₃)(CH₂CH₃)—R (—)-V

R = $(CH_2)_3CH(CH_3)_2$

2) (—)-VI → (+)-VII; HO—C(CH₃)(CH=CH₂)—$(CH_2)_2CH{=}C(CH_3)_2$ (—)-VI

с разных сторон и аллильной системы, находящейся в предпочтительной для циклизации конформации по схеме (*2*). Изогексилбромид (**VIII**), т. кип. 135—138°/726 *мм*, получен действием HBr-газа на спирт, образующийся при восстановлении $LiAlH_4$ изокапроновой

к-ты, синтезированной из изобутилбромида и малонового эфира. Через смесь 10 *г* II-к-ты и 22 *г* (—)-ментола при ~ 100° 7 час. пропускают сухой HCl, выход II 13,58 *г*, т. кип. 82—84°/15 *мм*, $[\alpha]D$ —82° (*c* 5,1; сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 151—152° (из сп.). 35,6 *г* II в 200 *мл* эфира прибавляют к I (из 39,0 *г* VIII, 5,76 *г* Mg, 350 *мл* эфира), после перемешивания ~20°, 3 часа), кипячения (0,5 часа), обычной обработки и последующего омыления (кипячение 7 час., с р-ром 30 *г* KOH в 500 *мл* сп.) выделено 63% (+)-III, т. кип. 110—115°/0,1 *мм*, т. пл. 72,6—74,5°, $[\alpha]D$ +1,1° (*c* 8,9; сп.). 10 *г* (+)-III в 100 *мл* абс. эфира восстанавливают 4 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* абс. эфира, получено 8,9 *г* 6-метил-2-этилгептандиола-1,2 (IX), т. кип. 127—135°/13 *мм*, $[\alpha]D$ +0,8° (*c* 39,2; сп.); монофенилуретан, т. пл. 79—80° (после возгонки в вакууме). 2,14 *г* (+)-IX смешивают с 15 *мл* пиридина и 2,83 *г* *n*-толуолсульфохлорида, через 12 час. смесь подкисляют, извлекают эфиром 3,89 *г* *n*-толуолсульфоната IX, который кипятят 7 час. с 1 *г* $LiAlH_4$ и 50 *мл* тетрагидрофурана, получают 1,74 *г* (—)-V, т. кип. 91—94°/15 *мм* α_D —0,23° ($l = 2$, без р-рителя); фенилуретан, т. пл. 40—41°, $[\alpha]D$ —0,80° (*c* 11,9°; сп.). ИК-спектры (—)-V и его фенилуретана идентичны с ИК-спектрами соответствующих продуктов из природного (—)-VI. АС из (—)-ментилового эфира 2-оксо-6-метилгептановой к-ты и C_2H_5MgBr приводит к (—)-III. В. Потапов

60447. Стереохимия замещения у атома кремния. Кремнийорганические соединения с кремнием у головы моста. Соммер, Беннетт (Stereochemistry of substitution at a silicon atom. Bridgehead organosilicon compounds. Sommer Leo H., Bennett O. Francis), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 1008—1009 (англ.)

Из 4-магнийбромметилтетрагидропирана и $SiCl_4$ в тетрагидрофуране получен 4-трихлорсилилметилтетрагидропиран (I), т. кип. 63,5°/2 *мм*. Из I действием BCl_3, а затем $SOCl_2$ синтезирован 1,5-дихлор-3-трихлорсилилметилпентан (II), выход 50%, т. кип. 131°/2 *мм*. При действии 30%-ного избытка Mg в эфире на II получен 1-хлор-1-силабицикло-[2,2,1]-гептан (III), выход 45%, т. кип. 54°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4956. III является первым соединением с Si-атомом у головы моста и синтезирован с целью изучения стереохимии замещения при Si-атоме. III легко гидролизуется на воздухе; гидролиз влажным эфиром приводит к *бис*-(1-силабицикло-[2,2,1]-гептил)-оксиду (IV), выход 70%, т. пл. 76°. Действием $LiAlH_4$ в эфире при 0° III восстановлен до 1-силабицикло-[2,2,1]-гептана (V), выход 60%, т. кип. 131°/732 *мм*. Авторы объясняют высокую активность замещения у Si-атома, стоящего в голове моста, по сравнению с C-атомом в том же положении, бо́льшим объемом Si-атома и наличием свободных *d*-орбит, причем принимается во внимание, что: а) нуклеофильные замещения у Si-атома часто идут через предварительное образование комплекса с реагентом; б) геометрически комплекс представляет собой тригональную бипирамиду за счет гибридизации dsp^3; в) вступающая и замещаемая группы не обязательно должны занимать вершины бипирамиды (возможен угол 90° между вступающей группой, замещаемой группой и атомом Si). Приведены данные об ИК-спектрах III, IV, V. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 34449. Н. Волькенау

60448. Стереоспецифичное восстановление комплексными гидридами металлов. Уилер, Матеос (Stereospecific reduction with complex metal hydrides. Wheeler O. H., Mateos J. L.), Chemistry and Industry, 1957, № 13, 395—396 (англ.)

Авторы изучили восстановление холестанона-3, копростанона-3, холестен-4-она-3 и холестен-5-она-3 до соответствующих спиртов действием $LiAlH(трет-C_4H_9O)_3$. Р-ция протекает с большей стереоспецифичностью, давая β-изомер в кол-вах 98,5, 3,5, 99, 99% соответственно. Из этого следует, что предпочтительна структура промежуточного продукта, в которой объемистая алкоксигруппа занимает экваториальное положение. Для сравнения приводятся результаты восстановления тех же кетонов $LiAlH_4$, $NaBH_4$, $LiAlH_4 \cdot AlCl_3$; стереоспецифичность во всех этих случаях существенно ниже. В. Потапов

60449. Восстановление растворенными металлами. Часть XIV. Некоторые стереохимические аспекты восстановления α,β-непредельных кетонов. Берч, Смит, Торнтон (Reduction by dissolving metals. Part XIV. Some stereochemical aspects of the reduction of α,β-unsaturated ketones. Birch A. J., Smith Herchel, Thornton R. E.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1339—1342 (англ.)

Исследована возможность образования не являющихся наиболее энергетически выгодными стереоизомерных аналогов стероидных гормонов в результате восстановления полициклич. α,β-ненасыщ. кетонов. Процесс рассматривается как необратимое присоединение протона к мезомерным анионам. Восстановление 1,2,3,4,9,10-гексагидро-7-метокси-1-оксофенантрена (I) Li и этанолом в NH_3 приводит к *цис*-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидро-7-метокси-1-оксофенантрену (*цис*-II), который превращается в более устойчивый *транс*-II. К р-ру 8,8 *г* K в 500 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 60 *г* 1,5-диметоксициклогексадиена и через 10 мин. 25,3 *г* 3-метоксифенэтилбромида в эфире; после добавления воды, извлечения смесью эфир-этилацетат получено масло, которое нагревают 25 мин. при 100° с 2 н. H_2SO_4 под N_2. Продукт растворяют в этилацетате, извлекают 2 н. NaOH, получают 26 *г* неочищ. 2,3'-метоксифенилэтилциклогексан-1,3-диона (III), масло, т. пл. 150° (из этилацетата-бзн.). Очищ. III добавляют к р-ру 80 *г* P_2O_5 в 60 *мл* H_3PO_4 (*d* 1,75), смесь нагревают 45 мин. при 110°, после охлаждения, извлечения эфиром, хроматографирования бензольного р-ра на Al_2O_3 получено 12 *г* I, т. пл. 77—78° (из бзн.). Р-р 10 *г* I в 250 *мл* тетрагидрофурана смешивают с р-ром 1,4 *г* Li в 1,5 *л* жидкого NH_3, через 10 мин. прибавляют спирт до исчезновения синей окраски, затем воду, хроматографированием выделено 5,9 *г* *цис*-II, т. пл. 68—71°. *Цис*-II при адсорбции на основной Al_2O_3 или при кипячении с 6 н. HCl превращается в *транс*-II, т. пл. 111°. Часть XIII см. РЖХим, 1957, 26766. В. Потапов

60450. Катализ бромистым магнием при восстановлении замещенных окисей стирола борогидридом лития. Парк, Фукс (Magnesium bromide catalysis in the lithium borohydride reduction of substituted styrene oxides. Park Gene J., Fuchs Richard), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1513—1514 (англ.)

В продолжение предыдущих работ по восстановлению замещ. окисей стирола $LiBH_4$ (РЖХим, 1956, 19134; 1957; 37504) эта р-ция проведена в присутствии катализатора $MgBr_2$ (в эфирном р-ре, при ~20°). Восстановление *n*-нитростиролоксида (I) дает смесь изомерных *n*-нитрофенилэтанолов [содержание 2-(*n*-нитрофенил)-этанола (II) 16 и 7%], а восстановление *n*-метилстиролоксида (III) — смесь изомерных *n*-толилэтанолов [содержание 2-(*n*-толил)-этанола (IV) 84 и 93%]. В отсутствие $MgBr_2$ восстановление I и III соответственно дает 62% II и 67% IV. Авторы считают, что $MgBr_2$ действует как электрофильный реагент, уменьшающий электронную плотность в переходном состоянии и тем самым повышающий реакционную способность бензильного углеродного атома в III и понижающий ее в I. Г. Балуева

60451. Влияние замещения при каталитическом гидрировании стиролоксидов. Парк, Фукс (Substi-

tuent effects in the catalytic hydrogenation of styrene oxides. Park Gene J., Fuchs Richard), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 93—94 (англ.)

С целью выяснения электронного влияния заместителей на р-цию гидрирования изучено гидрирование мета- и пара-замещ. окисей стирола общей ф-лы $ArCHCH_2O$, где Ar = *п*-$CH_3C_6H_4$ (**I**), C_6H_5 (**II**), *м*-$CH_3OC_6H_4$ (**III**), *п*-BrC_6H_4 (**IV**), 3,4-дихлорфенил (**V**), на платиновом катализаторе в спирте. Ниже перечисляются в-во, % образовавшегося первичного спирта $ArCH_2CH_2OH$, % вторичного спирта $ArCH(OH)CH_3$: **I**, 100, 0; **II**, 100, 0; **III**, 88, 12; **IV**, 82, 18; **V** 35, 65. Константа Хамметта ρ для этой р-ции имеет отрицательное значение. Полученные данные согласуются с 2 возможными механизмами р-ции, включающими присоединение протона или атома водорода к кислороду, с образованием либо иона карбония, либо радикала. Образующиеся при гидрировании **IV** и **V** 1-(4-бромфенил)-этанол и 1-(3,4-дихлорфенил)-этанол претерпевают дальнейший гидрогенолиз до 4-бромэтилбензола и 3,4-дихлорэтилбензола соответственно. Е. Кронгауз

60452. **Механизм реакций гидрирования. Мак-Куиллин** (The mechanism of hydrogenation reactions. McQuillin F. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 9, 251—252 (англ.)

Зависимость скорости каталитич. жидкофазного гидрирования олефинов и кетонов от кислотности среды показывает, что эта р-ция носит преимущественно ионный характер. Гидрирование олефинов в кислой

I

среде сводится к протонированию олефина под влиянием к-т и последующему каталитич. присоединению водородного аниона. Поэтому гидрирование циклич. олефинов должно по аналогии с другими ионными р-циями присоединения представлять собой диаксиальное присоединение. Отсюда следует, что гидрирование Δ^4-стероидов типа (I) должно привести к *A/B-транс*-продуктам, когда $R'' < R'$, и к *A/B-цис*-изомерам, когда $R'' > R'$. На основании данных, полученных ранее при изучении каталитич. и хим. восстановления стероидных окисей, автор приходит к выводу, что стадией, определяющей скорость процесса гидрирования, является протонирование. Первоначальный комплекс непредельного соединения с катализатором рассматривается как π-комплекс. Известные случаи *цис*-гидрирования Δ^4-стероидов можно объяснить участием аллильных H-атомов при $C_{(3)}$ или $C_{(5)}$, миграция которых стерически облегчена, когда молекула подходит к катализатору со стороны β-заместителей. При наличии объемистых β-заместителей (напр., 10-COOH-группы) адсорбция со стороны β-области затруднена и гидрирование приводит к *A/B-транс*-соединениям. В случае Δ^5-стероидов миграция аксиального H-атома при $C_{(7)}$ облегчена при адсорбции молекулы со стороны α-области, поэтому Δ^5-стероиды всегда дают *A/B-транс*-изомеры. Указанные закономерности могут быть распространены также на гидрирование циклич. кетонов в кислой среде, так как последние в этих условиях реагируют в енольной форме. Л. Бергельсон

60453. **Механизм и стереохимия присоединения формальдегида к двойной связи циклогексена. Фодор, Ковач, Темешкези, Силадьи** (Mécanisme et stéréochimie de la fixation du formaldéhyde sur la double liaison du cyclohexène. Fodor G., Kovacs Ö., Tömösközi I., Szilagyi J.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 357—359 (франц.)

Установлено, что р-ция циклогексена (I) с CH_2O представляет собой *транс*-присоединение и приводит к диацетату (II) или циклич. формалю (III) *транс*-2-оксиметилциклогексанола (IV), полученного встречным синтезом восстановлением метилового эфира (V) *транс*-2-оксициклогексанкарбоновой к-ты (Va) посредством $LiAlH_4$. *Цис*-изомер **IV** (**VI**), синтезированный аналогичным восстановлением метилового эфира (**VII**) *цис*-2-оксициклогексанкарбоновой к-ты (**VIIa**), оказался идентичным с продуктом, полученным ранее восстановлением 2-оксиметиленциклогексанона (Rupe H., Klemm O., Helv. chim. acta, 1938, **21**, 1538). Авторы считают, что *транс*-направленность присоединения CH_2O к **I** указывает на электрофильный механизм р-ции Принса. 30,4 *г* метилового эфира салициловой к-ты (**VIII**) гидрируют со скелетным Ni в CH_3OH (175°, 120 *ат*, 16 час.) до **VII**, выход 76%, т. кип. 108—110°. **VII** (очищ. гидролизом и реэтерификацией с CH_2N_2) восстанавливают $LiAlH_4$ (эфир, 20°, 5 час.) до **VI**, выход 66%, т. кип. 132—136°/5 *мм*, т. пл. 45—50°; *бис-п*-нитробензоат, т. пл. 134° (из сп.). Р-р 16,6 *г* Na-соли **VIIa** в 80 *мл* 10 н. KOH кипятят 40 час. Получают **Va**, выход 63%, т. пл. 110—111°. **V** восстанавливают с $LiAlH_4$ (аналогично **VII**) до **IV**, выход 76%, т. кип. 109°/3 *мм*; *бис-п*-нитробензоат, т. пл. 98° (из сп.). 25 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют к смеси 123 *г* **I**, 300 *мл* лед. CH_3COOH и 50 *г* параформа. Выделяют **II**, выход 33%, т. кип. 98—106°/6 *мм*. Щел. гидролизом **II** (спирт. р-р KOH, кипячение 5 час.) или обработкой **II** $LiAlH_4$ в эфире получают **IV** с выходом 81,5 и 91% соответственно. По методу Неницеску (Nenitzescu C. D., Przemetzky V., Ber., 1941, **74**, 676) из 140 *г* CH_2O и 123 *г* **I** получают **III**, выход 73% (очищают хроматографированием на Al_2O_3, вымывают лигр.), т. кип. 72—73°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4702. К р-ру 4,62 *г* **III** и 30 *мл* водн. CH_3OH (1 : 1) добавляют 2 *г* конц. H_2SO_4, смесь кипятят 22 часа. Выделяют **IV** с выходом 81%. К смеси 2,6 *г* **IV**, 6 *мл* C_6H_6 и 1 *г* параформа добавляют за 10 мин. 1,2 *г* конц. H_2SO_4, перемешивают 4 часа; после обработки получают 0,9 *г* **III**. Л. Бергельсон

60454. **Изучение процесса замещения. XI. Действие диацилперекисей на тиоэфиры. Хорнер, Юргенс** (Studien zum Ablauf der Substitution. XI. Über die Einwirkung von Diacylperoxyden auf Thioäther. Horner Leopold, Jürgens Ernst), Liebigs Ann. Chem., 1957, **602**, № 1—3, 135—153 (нем.)

Изучено взаимодействие перекиси бензоила (I), ацетила, 4,4-динитробензоила 2,2-дихлорбензоила, 4-нитробензоилбензоила и тетраацетата свинца с тиофаном (II), дибутил-(III), дибензил-(IV), диизопропил-(V) и дифенил-(VI)-сульфидами, тиоанизолом (VII) и *п*-нитротиоанизолом (VIII) с образованием α-ацилированных тиоэфиров (полумеркапталей) (радиальное направление *A*) и соответствующих сульфоксидов (ионное направление *Б*). Р-ция имеет второй порядок, причем определяющей является стадия образования продукта присоединения

$$(\mathbf{IX}):\ >CHS:+X:X\rightarrow[>CHS:X:X]\ \mathbf{IX}\xrightarrow{A}[>CHS^{+}\cdot(X\cdot)(X:)^{-}]\xrightarrow{-HX}[\cdot>CS:(X\cdot)(RH)]\longrightarrow\ >C(X)S:;\ \mathbf{IX}\xrightarrow{Б}[(>CHS^{+}:X)\,X:^{-}]\xrightarrow[-2HX]{+H_2O}\ >CHS=O\ (\text{где }X=R'COO^{-}).$$

По скорости р-ции с **I** (по 0,01 моля, в $CHCl_3$ при 20°) тиоэфиры располагаются в ряд: **II** > **III** ≫ **IV** > **V** > > **VII** ≫ **VIII** ~ **VI**. При повышении т-ры выход α-ацилированных тиоэфиров возрастает. Добавка к $CHCl_3$ 1—2% спирта или следов воды значительно повышает выход сульфоксидов. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 68203. Ю. Сорокин

60455. Изучение механизма превращения перекисей ароматических кислот в ангидриды при действии третичных фосфинов. Денни, Гринбаум (A study of the mechanism of the conversion of aroyl peroxides to anhydrides by tertiary phosphines. Denney Donald B., Greenbaum Michael A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 979—981 (англ.)

Исследовано взаимодействие между эквимолярными кол-вами $P(C_4H_9)_3$ (**I**) и меченными O^{18} несимметричными перекисями ароматич. к-т $RC(O^{18})OOC(O)R'$ (**II**) в CH_3Cl или $CHCl_3$ при $\sim 20°$ (длительность опыта 24 часа). Местоположение O^{18} в образующихся несимметричных ангидридах RCOOCOR′ определяли превращением их обработкой жидким NH_3 в амиды. При $R = n\text{-}NO_2C_6H_4$ и $R' = n\text{-}CH_3OC_6H_4$ амид $RCONH_2$ содержал 100% O^{18}. При $R = n\text{-}NO_2C_6H_4$ и $R' = C_6H_5$ амид $RCONH_2$ содержал 95% O^{18}. При $R = n\text{-}C_6H_5C_6H_4$ и $R' = C_6H_5$ амиды $RCONH_2$ и $R'CONH_2$ содержали по 50% O^{18}. Полученные данные показывают, что **I** атакует наиболее положительный кислород перекисного мостика, и согласуются с предложенным ранее механизмом (РЖХим, 1957, 7904). **II** синтезированы по методу Виланда и Разуваева (Wieland H., Rasuwajew G., Liebigs Ann. Chem., 1930, **480**, 157). Н. Высоцкая

60456. Окисление фенилйодозоацетатом. Часть VI. Окисление производных фенола с электроноакцепторными заместителями. Фокс, Посаккер (Oxidations with phenyl iodosoacetate. Part VI. The oxidation of some phenols containing electron-attracting substituents. Fox A. R., Pausacker K. H.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 295—301 (англ.)

При окислении фенилйодозоацетатом (**I**) производных фенола (**II**) с электроноакцепторными заместителями в пара-положении в большинстве случаев образуются производные 2-йоддифенилового эфира (**III**). При взаимодействии **I** с $4\text{-}O_2NC_6H_4OH$ (**IV**) в C_6H_6 получен также 2,4′-динитро-5-оксидифениловый эфир (**V**), в CH_3COOH образуется ацетат 2-окси-5-нитрофенилйодония (**VI**). Промежуточными продуктами в р-циях между **I** и **II** являются, вероятно, производные $C_6H_5OJ(OCOCH_3)C_6H_5$ (**VII**) (см. РЖХим, 1953, 149), которые в CH_3COOH превращаются в **III** через ацетаты 2-оксифенилйодония. В C_6H_6 образование **VII** происходит, по-видимому, непосредственно из **III** через активный комплекс (**VIII**). **V** обрзауется, вероятно,

R, R′, O----C₆H₅, H----OCOCH₃ VIII

при гомолитич. распаде **VII** в результате р-ции свободного радикала $4\text{-}O_2NC_6H_4O^{\cdot}$ с **IV**. 5,4 *г* **I** и 9,7 *г* **IV** растворяют в 750 *мл* C_6H_6, через 48 час. хроматографированием на SiO_2 выделяют 0,8 *г* 2-йод-4-нитродифенилового эфира (**IX**), т. пл. 61° (из CH_3OH или петр. эф.), и 0,6 *г* **IV**, т. пл. 120° (из сп.). Аналогично получают следующие **III** (указаны заместители в **III**, реакционная среда, кол-во **II**, кол-во **I**, выход **III** в *г*, т. пл. в °C): 4,5-$(NO_2)_2$, C_6H_6 (кипячение), 4,6 *г*, 8,1 *г*, 0,72 *г*, 115 (из циклогексана); 4-$COOCH_3$, C_6H_6, 3,8 *г*, 1 (или 2) экв., 1,9(3,1) *г*, 63 (из CH_3OH); 4-$COOC_2H_5$, C_6H_6, 1 (2) экв., 1,6 (3,1) *г*, —, (т. кип. 215°/1,3 *мм*; при гидролизе получен 4-карбокси-2-йоддифениловый эфир, 70%, иглы, т. пл. 160°, из CH_3OH); 4-NO_2-5-OCH_3, CH_3COOH, 0,56 *г*, 1,12 *г*, 0,93 *г*, 103 (из CH_3OH); 4-$COOC_2H_5$, CH_3COOH, 1,1 *г*, —, 2 *г*, —; 4,5-$(NO_2)_2$, CH_3COOH (кипячение), 2 *г*, 3,64 *г*, 3,41 *г*, 118 (из CH_3OH). Из 4,4 *г* **IV** и 12 *г* **I** в CH_3COOH получают 0,6 *г* **IX** и 84% **VI**, т. пл. 160°. 8,8 *г* 2,6-дихлор-4-нитрофенола и 16,1 *г* **I** в 1 *л* C_6H_6 нагревают 50 дней при 45°, выделяют 3,55 *г* 2,6-дихлор-1,4-бензохинона, т. пл. 123° (из петр. эф.). 12 *мл* 39% H_2O_2 и 53 *мл* $(CH_3CO)_2O$ перемешивают 4 часа при 40°, добавляют 10 *г* 3-ClC_6H_4J, получают 15 *г* 3-$ClC_6H_4J(OCOCH_3)_2$ (**X**), т. пл. 154°, Из **IV** и **X** получают 1 *г* 2-йод-4-нитро-3′-хлордифенилового эфира, иглы, т. пл. 64° (из CH_3OH), и 0,4 *г* **V**. 40 *г* **I** и 100 *г* C_6H_5COOH в 800 *мл* сухого эфира перемешивают 2,5 часа, получают 92% фенилйодозобензоата (**XI**), т. пл. 161°. Из 1,3 *г* **IV** и 2,4 *г* **XI** в 250 *мл* C_6H_6, насыщ. C_6H_5COOH, получают 0,4 *г* **IX**. 0,58 *г* **IX** в р-ре 0,3 *г* KOH в 25 *мл* спирта гидрируют над скелетным Ni, получают 20% 4-аминодифенилового эфира, т. пл. 81°. 5,3 *г* фенола, 3,6 *г* KOH и 3,5 *г* 2-хлор-5-нитроацетанилида нагревают 0,5 часа при 150—160°, выливают в р-р 5 *г* NaOH в 50 *мл* ледяной воды, выделяют 2,5 *г* 2-ацетамидо-4-нитродифенилового эфира, т. пл. 123° (из CH_3OH), из которого после омыления и диазотирования получают **IX**. Аналогично синтезируют 4-нитро-3′-метоксидифениловый эфир, т. пл. 88° (из сп.), и 4-нитро-3′-йоддифениловый эфир, т. пл. 84° (из CH_3OH). 1,15 *г* **IV** в 25 *мл* спирта гидрируют над скелетным Ni, деаминируют и получают 3-метоксидифениловый эфир, т. кип. 145°/3 *мм*. **VI** превращают в **IX** нагреванием до 164°, кипячением в спирте, CH_3COOH, C_6H_6 или 2 н. р-ре NaOH, а также действием избытка CH_2N_2 в диоксане с выходами: 95, 83, 87, 92, 32 и 88%. При кипячении в 10% HCl **VI** дает хлорид, т. пл. 210°. Часть V см. РЖХим, 1955, 42961.

А. Савицкий

60457. Реакция атомов и свободных радикалов в растворе. XXXIX. Реакция перекиси ацетила с *втор*-бутилнитритом и 3-амилнитритом. Хараш, Мелцер, Ньюденберг (Reactions of atoms and free radicals in solution. XXXIX. The reaction of diacetyl peroxide with *sec*-butyl nitrite and 3-amyl nitrite. Kharasch M. S., Meltzer Theodore H., Nudenberg Walter), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 37—39 (англ.)

Среди продуктов распада перекиси ацетила (**I**) во *втор*-бутилнитрите (**II**) или 3-амилнитрите выделен белый димер $(CH_3NO)_2$ с т. пл. 122° (из CCl_4). Водн. р-ры этого в-ва восстанавливают реактив Толленса, фелингову жидкость (при нагревании). При кипячении с CH_3COOH димер образует формальдегид, с сухим HCl в абс. эфире (0°) дает хлоргидрат $CH_3NO\cdot HCl$ с т. пл. 140° (возгоняется), при гидрировании над PtO_2 (20°) переходит с выходом 98% в метиламин. Предположено, что р-ция **I** с **II** включает следующие стадии $I \rightarrow CH_3\cdot + CO_2 + CH_3COO\cdot$; $CH_3CH_2CH(ONO)CH_3 + CH_3\cdot \rightarrow CH_3CH_2CH(O\cdot)CH_3 + (CH_3NO)$; $2(CH_3NO) \rightarrow (CH_3NO)_2$; $2CH_3CH_2CH(O\cdot)CH_3 \rightarrow CH_3COCH_2CH_3 + втор\text{-}C_4H_{10}OH$. Сообщение XXXVIII см. РЖХим, 1957, 764.

Ю. Сорокин

60458. Реакция метильных-D_3 радикалов с циклопропаном и циклопентаном. Мак-Несби, Гордон (The reaction of methyl-d_3 radicals with cyclopropane and cyclopentane. McNesby James R., Gordon Alvin), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 825—826 (англ.)

При изучении р-ций $CD_3^{\cdot}$, полученного фотолизом гексадейтероацетона (**I**) в смесях с циклопропаном (**II**) при 248—404° и с циклопентаном (**III**) (250—402°), найдено на основании масс-спектроскопич. анализа состава метана, получающегося по р-циям: $CD_3\cdot + I \rightarrow CD_4 + CD_4COCD_2\cdot$ (1), $CD_3\cdot + II \rightarrow CD_3H + CH_2CH_2CH\cdot$ (2); $CD_3\cdot + III \rightarrow CD_3H + CH_2(CH_2)_3CH\cdot$ (3), что разности энергий активации $E_1 - E_3 = 2{,}0$ *ккал*, $E_1 - E_2 = -1{,}8$ *ккал*, отношение предэкспонентов $A_3/A_1 = 1{,}65$ и $A_2/A_1 = 1{,}3$. Величины $E_2 = 13{,}1$ *ккал* и $E_3 = 9{,}4$ *ккал*, рассчитанные, исходя из значения $E_1 = 11{,}3$ *ккал*, показывают, что $E_{акт}$ отрыва атома H в I

повышена, а в II равна $E_{акт}$ вторичных Н-атомов в *н*-бутане (РЖХим, 1957, 44118). Хроматографич. разделение продуктов с последующим масс-спектроскопич. анализом показали, что изомеризация $\overline{CH_2CH_2CH}$. в аллильный радикал происходит лишь с 375°, что бутилен образуется из $CD_3\cdot$ и $CH_2=CHCH\cdot$ и что с 300° становится существенным выход H_2 при фотолизе смеси I с III. В. Антоновский

60459. Присоединение метильных радикалов к замещенным бензолам. Гейлман, Рембаум, Шварц (Addition of methyl radicals to substituted benzenes. Heilman W. J., Rembaum A., Szwarc M.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1127—1130 (англ.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 25889, 54661; 1957, 22394) изучена кинетика присоединения метильных радикалов (в скобках указана величина сродства при 65°) к бензолу (1,0), фтор- (2,2), хлор- (4,2) и бромбензолу (3,6), *м*- и *n*-дихлорбензолу (11,7 и 12,2), анизолу (0,65), бензонитрилу (12,2), ацетофенону (2,4), этиловому эфиру бензойной к-ты (5,2) и нитрозобензолу (10^5). Хотя заместители больше влияют на сродство к метильному или к фенильному радикалу, однако и в этом случае заместители оказывают значительно меньшее влияние на скорость, чем в случае р-ций, протекающих с образованием промежуточных ионов. Как правило, электронодонорные заместители замедляют р-цию присоединения радикалов, а электроноакцепторные их ускоряют. Весьма высокое значение сродства в случае нитрозобензола объясняется не активацией бензольного кольца нитрозогруппой, а р-цией между последней и метильным радикалом. Г. Пек

60460. Реакции акридина и 9-фенилакридина с бензильными радикалами. Уотерс, Уотсон (The reactions of acridine and 5-phenylacridine with benzyl radicals. Waters William A., Watson D. H.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 253—256 (англ.)

Для изучения ориентации при радикальном замещении осуществлены р-ции бензильных радикалов (I) с акридином (II) (ср. РЖХим, 1956, 77937). I реагирует с II, образуя 9-бензилакридин (III) и 9,10-дибензилакридан (IV). Р-ция I с 9-фенилакридином (V) приводит к 9,10-дибензил-9-фенилакридану (VI), 4-бензил-9-фенилакридину (VII) и в-ву неустановленного строения (VIII). 12,5 *г* II и 17,5 *г* (*трет*-$C_4H_9)_2O_2$ в 500 *мл* толуола (IX) кипятят 9 дней в токе N_2, р-ритель отгоняют в токе N_2 остаток в циклогексане хроматографируют на Al_2O_3, выход IV 18%, т. пл. 143° (из бзн.); III, выход 17%, т. пл. 173°. Аналогично I и V дают VI, выход 2,5%, т. пл. 213° (из CH_3OH-CH_3COOCH_3), VIII, т. пл. 175° (из CH_3OH), мол. в. 361 (в камфоре), и VII, выход 10,5%, т. пл. 144° (из CH_3OH). III действием водно-спирт. $Na_2S_2O_4$ или Na + + $C_5H_{11}OH$ в кипящем IX превращают в 9-бензилакридан (X), т. пл. 197° (из сп.). X в избытке $C_6H_5CH_2Cl$ (XI) + K_2CO_3 кипятят 2 часа, после обычной обработки получают IV. VII окисляют CrO_3 в CH_3COOH при 100°, выход 4-бензоил-9-фенилакридина 50%, т. пл. 167° (из CH_3OH); оксим, т. пл. 202°. 1 *г* 9-фенилакридана (т. пл. 170°), 1,5 *г* K_2CO_3 и 5 *мл* XI нагревают 3,5 часа при 180—190°, после обычной обработки получают 9-фенил-10-бензилакридан, т. пл. 139° (из CH_3OH-CH_3COOCH_3). 3 *г* V обрабатывают 24 часа 1,6 *г* Na в 70 *мл* эфира, к р-ру в токе N_2 прибавляют XI до исчезновения окраски, затем спирт, получают 1,2 *г* VI. Р-р 35 *г* 4-$C_6H_5CH_2C_6H_4OH$ и 5 *г* Na в 100 *мл* спирта прибавляют к эфирному р-ру $C_6H_5CCl=NC_6H_5$ (XII) (из 37,4 *г* $C_6H_5CONHC_6H_5$ и 41,7 *г* PCl_5), через ~12 час. отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают водой, извлекают эфиром 4-$C_6H_5CH_2C_6H_4OC(C_6H_5)=NC_6H_5$ (XIII), выход 51 *г*, т. пл. 87° (из бзн.). 18 *г* XIII нагревают 2,5 часа при ~275°, получают 4-$C_6H_5CH_2C_6H_4N(C_6H_5)COC_6H_5$ (XIV), выход 15 *г*, т. пл. 117° (из сп.). 3,6 *г* XIV, 2 *г* C_6H_5COOH и 5 *г* $ZnCl_2$ нагревают 13 час. при ~255°, извлекают горячим ацетоном, р-р обрабатывают конц. NH_3, через ~12 час. разбавляют водой, осадок извлекают C_6H_6, р-р хроматографируют на Al_2O_3, получают 2-бензил-9-фенилакридин, т. пл. 155° (из CH_3OH-CH_3COOCH_3). Строение VII подтверждено встречным синтезом. Из 2-$C_6H_5CH_2C_6H_4OH$ и XII получают 2-$C_6H_5CH_2C_6H_4OC(C_6H_5)=NC_6H_5$, выход 67%, т. пл. 99° (из бзн.), который превращают в 2-$C_6H_5CH_2C_6H_5N(C_6H_5)COC_6H_5$, выход 86%, т. пл. 108° (из CH_3OH), и конденсацией последнего с C_6H_5COOH получают VII, выход 22%. Приведены $\lambda_{макс}$ УФ-спектров синтезированных веществ. А. Гуревич

60461. Реакция антрацена с бензильными радикалами. Беквуит, Уотерс (The reaction of anthracene with benzyl radicals. Beckwith A. L. J., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1001—1008 (англ.)

Исследована р-ция антрацена (I) с перекисью трет. бутила (II) в толуоле и кумоле. В этих р-рителях стабилизированные бензильные и кумильные радикалы легко образуются по схеме: II → $2(CH_3)_3CO\cdot \rightarrow (CH_3)_2CO +$ $+ CH_3\cdot$; $RH + (CH_3)_3CO\cdot \rightarrow R\cdot + (CH_3)_3COH$; $RH + CH_3\cdot$ $\cdot \rightarrow R\cdot + CH_4$ [$R = C_6H_5CH_2$ или $C_6H_5C(CH_3)_2$]. Кумильные радикалы не атакуют I (кипячение 24 часа или нагревание при 100° 14 дней), но димеризуются в 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан. Продуктами р-ции I с II в толуоле являются 9,10-дибензилантрацен (III), 9,10-дибензил-9,10-дигидроантрацен (IV), 9,9,10-трибензил-9,10-дигидроантрацен (V) и 10,10'-дибензил-9,9',10,10'-тетрагидро-9,9'-диантрил (VI). Процесс проходит гладко и почти без осмоления (ср. РЖХим, 1956, 77937). Одновременное образование производных I и 9,10-дигидро-I подтверждает предположение о том, что свободно-радикальное присоединение и замещение ароматич. соединений имеют общую начальную стадию: присоединение радикала к реакционноспособному атому С ароматич. молекулы. Для идентификации III—VI синтезированы независимыми путями. V является первым примером тризамещ. производного, которое удалось выделить в р-ции I со свободными радикалами. При взаимодействии C_6H_5COCl с продуктом присоединения Na или Li к I получены 9-бензил-9,10-дигидро-I (VII), IV, 9,10-дигидро-I, антрацен и дибензил; выделены также небольшие кол-ва 9,9,10-трибензил-9,10-дигидро-I. Образование этих продуктов хорошо согласуется со схемой, предложенной для р-ций радикал-ионов (РЖХим, 1956, 71543), однако образования диантрильных производных, которые можно было ожидать при допущении свободно-радикального механизма, установить не удалось. Р-ции VII и IV с системой меркаптоуксусная к-та — α,α'-азобутиронитрил (кипячение в бензоле 4—5 час.) приводят к стереоизомерным VI, 9-бензил-10-(2-циано-2-пропил)-9,10-дигидроантрацену и соответственно к III и нитрилу тетраметилянтарной к-ты. Предложен радикальный механизм этих р-ций. Ю. Сорокин

60462. Обнаружение свободных радикалов при помощи антрацена в «аномальных» реакциях реагентов Гриньяра. Норман, Уотерс (The detection, by means of anthracene, of free radicals formed in «abnormal» reactions of Grignard reagents. Norman R. O. C., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1957, March, 950—954 (англ.)

Метод фиксации радикалов антраценом (I) применен для доказательства радикального механизма р-ций RMgX с R'X в присутствии $CoCl_2$, а также р-ции RMgX с азобензолом (II). Наряду с продуктами димеризации (RR и R'R') и диспропорционирования радикалов при р-циях $C_6H_5CH_2MgX + C_6H_5CH_2Cl$; $C_6H_5CH_2$-

MgX + C_4H_9Br; C_4H_9Br + $C_6H_5CH_2Cl$ в эфире в присутствии $CoCl_2$ выделены 9,10-дибензил-9,10-дигидроантрацен (III) и стереоизомеры 10,10′-дизамещ. 9,9′,10,10′-тетрагидро-9,9′-диантрилов (заместители бензил-(IV), метил-(V) и -1-этоксиэтил-(VI)). Наиболее активные радикалы взаимодействуют также с эфиром $R^{\cdot} + (C_2H_5)_2O \rightarrow RH + CH_3\dot{C}HOC_2H_5$ (с дальнейшим образованием VI), но по отношению к C_6H_6 они оказываются инертными. В отсутствие $CoCl_2$ III—VI не образуются. При р-ции CH_3MgJ с CH_3J и C_6H_5MgBr с C_6H_5Br выделено лишь небольшое кол-во VI. При р-ции C_4H_9MgBr и C_4H_9Br заметных кол-в IV—VI выделить не удалось. В р-ции II с C_4H_9Br в присутствии I наряду с гидразобензолом и дибензилом образуются III и IV. При проведении р-ции II с CH_3MgJ в бензоле выделен один из стереоизомеров V. Р-ция $C_6H_5CH_2MgCl$ с $C_6H_5CH_2Cl$ в C_6H_6 идет, вероятно, по механизму замещений Фриделя — Крафтса, так как здесь основными продуктами являются 9,10-дибензилантрацен (30%) и 9-бензилантрацен (14%), а также дибензил.

А. Савицкий

См. также: Строение органич. соед. 59911, 59913, 59926, 59952, 59956, 59957, 59961, 59965, 60494, 60497, 60499, 60600, 60602, 60671, 60685, 60712. Реакционная способность 59939, 60500, 60603. Механизмы и кинетика р-ций, см. раздел *Кинетика* и рефераты 60171, 60172, 60184, 60505, 60554, 60622, 60764, 60768, 60885, 61524, 61603

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, И. Ф. Луценко, Л. А. Хейфиц*

60463. Реакции изомеризации в ряду бутенов. Эйдус Я. Т., Измайлов Р. И., Успехи химии, 1957, **26**, № 2, 212—238

Обзор. Библ. 122 назв.

60464. Упрощенный метод получения нитрилотриуксусной кислоты (комплексон I). Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Latv. PSR zinātņu Akad. Vestis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 2, 107—109 (рез. лат.)

$N(CH_2COOH)_3$ (I) (комплексон I) получен двумя методами: А) взаимодействием NH_4Cl и $ClCH_2COOH$ (II); Б) из $NH_2COCONH_2$ (III) и II. Метод А. К Na-соли II (из 37 *г* II и 50%-ного NaOH по тимолфталеину) прибавляют по каплям р-р 5 *г* NH_4Cl в 30 *мл* воды, 50%-ным NaOH поддерживают pH 8—9, после добавления половины р-ра NH_4Cl смесь нагревают до 60—70°, 30 мин. приливают остаток р-ра NH_4Cl, через 30 мин. (80—90°) охлаждают, фильтруют, р-р подкисляют конц. HCl до pH 2, выпавший I кристаллизуют из воды, выход 50%. Метод Б. К Na-соли II (из 44 *г* II в 30 *мл* воды и 50%-ной NaOH) добавляют 5 *г* III и нагревают до 80—90°, 50%-ной NaOH поддерживают щел. р-цию по тимолфталеину, через 1 час смесь разбавляют водой до 600 *мл*, нагревают до кипения и подкисляют конц. HCl до pH 6, р-р фильтруют, подкисляют HCl до pH 2, выход I 54%. Е. Цветков

60465. Синтез 2,4-диметил-4-этилгексана и 2,3,5-триметил-3-этилгексана. Соколова Е. Б., Федотов Н. С., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 31—34

Синтезированы два новых алкена: 2,4-диметил- (I) и 2,4,5-триметил- (II) -4-этилгексен-1. Гидрированием I и II превращены в 2,4-диметил-4-этилгексан (III) и 2,3,5-триметил-3-этилгексан (IV) соответственно. Положение двойной связи в I и II доказано наличием HCOOH в продуктах их окисления $KMnO_4$. Из C_2H_5MgBr и метилэтилкетона получают метилдиэтилкарбинол (V), выход 60%, т. кип. 63—64°/135 *мм*, $n^{20}D$ 1,4180, d_{20}^{20} 0,8632. Пропусканием HCl (газа) в V, в присутствии $CuSO_4$ получают 3-хлор-3-метилпентан (VI), т. кип. 55—56°/180 *мм*, $n^{20}D$ 1,4210, d_{20}^{20} 0,8854. Смесь 1,5 моля изобутенилхлорида (VII) и 1 моля VI прибавляют к Mg в абс. эфире и выделяют I, выход 10—12%, т. кип. 155°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4370, d_{20}^{20} 0,7773. Гидрируют I в CH_3OH над скелетным Ni 20 час. при 160° и 134 *ат*, получают III, т. кип. 157—158°/755 *мм*, $n^{20}D$ 1,4203, d_{20}^{20} 0,7509; метилизопропилкарбинол (выход 26%, т. кип. 68—68,6°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4270, d_{20}^{20} 0,8335) превращают в 3-хлор-2,3-диметилпентан (VIII), выход 60%, т. кип. 74—75°/180 *мм*, $n^{20}D$ 1,4312, d_{20}^{20} 0,8890. Конденсацией VIII с VII получают II, выход 12—13%, т. кип. 178°/756 *мм*, $n^{20}D$ 1,4496, d_{20}^{20} 0,7911. Гидрированием II над скелетным Ni в CH_3OH при 180° и 215 *ат* получают IV, т. кип. 180—181°/756 *мм*, $n^{20}D$ 1,4292; d_{20}^{20} 0,7694. Т-ра застывания III и IV < 65°. Т. Краснова

60466. Реакция 1,3-дихлор-бутена-2. III. Высокотемпературное хлорирование 1,3-дихлор-бутена-2. Елинек, Гудлицкий (Reakce 1,3-dichlor-2-butenu. III. Vysokoteplotná chlorace 1,3-dichlor-2-butenu. Jelínek J., Hudlicky M.), Chem. listy, 1956, **50**, № 11, 1853—1854 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 651—652 (англ.; рез. русск.)

При некатализированном хлорировании 1,3-дихлор-бутена-2 (I) при 475° образуется перхлорбутадиен (II) (чехосл. пат. 83759; 21.4.52). В пустую стеклянную трубку, нагретую до 475°, приливают по каплям в течение 6 час. 25 мин. 0,59 моля I и одновременно вводят 5,69 моля Cl_2. Продолжительность контактирования 6—7 сек., мол. отношение I : Cl_2 ~ 1 : 10, объемная скорость подачи 24,2 *л* газообразной смеси на 1 *л* реакционного объема. II перегоняют с водяным паром, выход 76,5%, т. кип. 210—212°, d_4^{20} 1,6787, $n^{20}D$ 1,5552. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 900.

Jaromír Plešek

60467. Одновременная конденсация диметил- и метилэтилацетиленилкарбинолов в присутствии Cu_2Br_2. Ногайдели, Гонадзе, Гогитидзе (დიმეთილ- და მეთილ-ეთილაცეტილენილკარბინო- ლების ერთდროული შემჭიდროება Cu_2 Br_2-ის მონაწილეობით. ნოღაიდელი ა., გონაძე გ., გოგიტიძე მ.), თბილისის უნივერსიტეტის შრომები, Тр. Тбилисск. ун-та, 1956, **60**, 117—120 (груз.; рез. русск.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим. 1955, 23624) взаимодействием 1,7 *г* $(CH_3)_2COHC{\equiv}CH$ и 2 *г* $CH_3C(C_2H_5)OHC{\equiv}CH$ в присутствии Cu_2Br_2 получена смесь диацетиленовых гликолей: 57,4% гликоля несимметрич. строения, т. пл. 94—98° (из толуола); 2,4% $[C_2H_5C(CH_3)OCH{\equiv}C]_2$, т. пл. 79—82° и 21,5% $[(CH_3)_2COHC{\equiv}C]_2$, т. пл. 105—121° (из толуола). Г. Крупина

60468. Получение углеводородов путем гидрирования в присутствии двусернистого молибдена. I. Гидрирование спиртов, кетонов, кислот и сложных эфиров. Ланда С., Вейссер О., Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 93—97 (рез. англ.)

См. РЖХим, 1957, 22876.

60469. Смешанная конденсация кетонов и альдегидов. Сообщение 5. Реакция 4,4-диметилпентанона-2 с ацетальдегидом в присутствии спиртового едкого кали. Люф (Condensation mixte des cétones et des aldéhydes (5-e mémoire). (I). Réaction de la diméthyl-4,4-pentanone-2 avec l'éthanal en présence de potasse alcoolique. Luft Robert), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 181—184 (франц.)

Конденсацией 4,4-диметилпентанона-2 с CH_3CHO (6 : 1 молей) в присутствии 40 *мл* 3 н. метанольного KOH (2—3 часа, 15°) получают с выходом 40% 6,6-ди-

метилгептанол-2-он-4 (I) (т. кип. 89—90°/18 *мм*, 81—81,5°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4322, d_4^{25} 0,905). Дегидратация I щавелевой к-той дает 6,6-диметилгептен-2-он-4 (II), т. кип. 61—62°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4413, d_4^{25} 0,840; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 135—136°; семикарбазон (СК), т. пл. 188—189°. Гидрирование II на скелетном Ni дает 2,2-диметилгептанон-4 (III), т. кип. 61—63°/20 *мм*, 57—58°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4129, d_4^{25} 0,809; ДНФГ, т. пл. 107—108°; СК, т. пл. 94°. Конденсацией III с CH_3MgJ получают 2,2,4-триметилгептанол-4, т. кип. 69—71°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4350, d_4^{25} 0,828 (даны ИК-спектры II и III). Одновременно с I в синтезе получают ~10% 6,6-диметил-2-метоксигептанона-4, т. кип. 63—65°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4190, d_4^{25} 0,852; замена CH_3OH в р-ции спиртом дает I и 6,6-диметил-2-этоксигептанон-4, т. кип. 109—111°/40 *мм*, 81—82°/10 *мм*, 71—71,5°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4209, d_4^{25} 0,860, ДНФГ, т. пл. 94—95°. Восстановлением III Na в спирте получают 2,2-диметилгептанол-4, т. кип. 71—72°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4257, d_4^{25} 0,817. Сообщение 4 см. РЖХим, 1955, 54990.

И. Котляревский

60470. Исследование этиленовых кетонов. V. *Цис-транс*-изомерия в кетонах типа $RCH{=}CHCOCH_3$. Хейльман, Годмари, Арно, Шойербрандт (Recherches sur les cétones éthyléniques. V. Isomérie *cis-trans* dans les cétones du type $R.CH{=}CH.CO.CH_3$. Heilmann René, Gaudemaris Gabriel de, Arnaud Paul, Scheuerbrandt Günter), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 112—118 (франц.)

Конденсация ацетона (I) в щел. среде с бутаналем (II), изобутаналем (III), изопентаналем (IV) и триметилацетальдегидом (V) приводит соответственно к смеси *транс*-бутилиденацетона (VI) с 2-этилгексен-2-алем (VII), смеси *транс*-изобутилиденацетона (VIII) с 5-метилгексен-4-оном-2 (IX), *транс*-изопентилиденацетону (X) и *транс*-неопентилиденацетону (XI). Соответствующие *цис*-соединения отсутствуют. К смеси 3,5 моля I, 50 *мл* эфира и 100 *мл* 15%-ного водн. NaOH за 6 час. при 15° добавляют 1,5 моля II, перемешивают 15 час. и после нейтр-ции извлекают эфиром 84% гептанол-4-она-2 (XII), т. кип. 92°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4360. При перегонке XII с 0,05% J_2 получают 85% VI, т. кип. 85,2°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4443; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 127° (все т-ры плавления из сп., испр.); семикарбазон (СК), т. пл. 114°. Если р-цию проводить при кипении смеси (по 2 моля I и II и 320 *мл* 15%-ного NaOH) с последующим перемешиванием 2—3 дня, то получается смесь, ранее принимавшаяся за *цис*-бутилиденацетон (Eccott, Linstead, J. Chem. Soc., 1930, **132**, 905), состоящая на 30% из VI и на 70% из VII, т. кип. 92,1°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4540; ДНФГ, т. пл. 125,5°; СК, т. пл. 155°. VII получается с выходом 60% также при кипячении II в присутствии ионообменника Allassion AS. Как XII, из I и III при —10° получают 5-метилгексанол-4-он-2, выход 50%, т. кип. 83—84°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4388, который при перегонке с J_2 дает 75% смеси, состоящей на 80% из IX, ранее принимавшегося за *цис*-изобутилиденацетон (см. ссылку выше), т. кип. 76°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4385; ДНФГ, т. пл. 82,5°; СК, т. пл. 158°, и на 20% из VIII, т. кип. 77,5°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4440; ДНФГ, т. пл. 170,5°; СК, т. пл. 127°. При гидрировании на PtO_2 VIII и IX получают метилизоамилкетон; ДНФГ, т. пл. 95°. Если конденсацию I и III проводить при повышенной т-ре (2 дня), то с выходом 22% получают смесь 5% IX и 95% VIII. 86 *г* IV за 6 час. при 15° вводят в смесь 300 *мл* I, 50 *мл* эфира, 15 *г* NaOH и 100 *г* воды, через 12 час. эфиром экстрагируют 76% 6-метилгептанол-4-она-2, т. кип. 106°/20 *мм*, который при перегонке с J_2 при 40—50 *мм* дает 68% X, т. кип. 76°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4390; СК, т. пл. 108°; ДНФГ, т. пл. 101°; при гидрировании дает метилизогексилкетон; ДНФГ, т. пл. 77°. 115 *г* V за 18 час. при 0° вводят в смесь 300 *мл* I и р-р 5 *г* Na в 90 *мл* спирта, нейтрализуют $(COOH)_2$ и после отгонки р-рителя в-во перегоняют с J_2 при 40 *мм*, получают 42% смеси, состоящей на 30% из окиси мезитила и на 70% из XI, т. кип. 85,2°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4418; ДНФГ, т. пл. 173°; СК, т. пл. 174°. При гидрировании XI над PtO_2 в $CH_3COOC_2H_5$ получают метилнеогексилкетон; ДНФГ, т. пл. 107,5°. Приведены УФ-спектры VI и его СК, VII, VIII, IX, X и XI, ИК-спектры VI, VII, VIII, IX, X. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 16448.

И. Котляревский

60471. Исследование этиленовых кетонов. VI. Стереоспецифический синтез кетонов типа $RCH{=}CHCOCH_3$. Хейльман, Годмари, Арно (Recherches sur les cétones éthyléniquec. —VI. Synthèse stéréospécifique des cétones du type $R\cdot CH{=}CH\cdot CO\cdot CH_3$. Heilmann René, Gaudemaris Gabriel de, Arnaud Paul), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 119—127 (франц.)

Для получения этиленовых кетонов (I) ацетиленовые спирты (II) восстанавливают действием $LiAlH_4$ до этиленовых спиртов (III) (*транс*-форма) и последние в разб. H_2SO_4 окисляют действием CrO_3 до *транс*-I. Для получения *цис*-I лучше всего гидрировать II до *цис*-III на $Pd/CaCO_3$ в пиридине под давлением и затем полученные *цис*-III окислять действием CrO_3 до *цис*-I. При окислении I CrO_3 получаются ацетиленовые кетоны (IV), которые при гидрировании дают смесь *цис*-I и *транс*-I. При кипячении 6 час. 0,25 моля II с 0,2 моля $LiAlH_4$ в 150 *мл* тетрагидрофурана получают 70—85% *транс*-III. К 0,12 моля II или III в 25 *мл* ацетона при —15° прибавляют смесь 8 *г* CrO_3, 7 *мл* конц. H_2SO_4 и 25 *мл* воды и эфиром извлекают 80—85% IV или I. Гидрирование IV или II проводят при 100 *ат* на $Pd/CaCO_3$ в 2—4-кратном кол-ве пиридина. Этими методами получены следующие соединения: восстановлением $LiAlH_4$ пентин-3-ола-2 (V) (т. кип. 82°/80 *мм*, $n^{20}D$ 1,4465, из $CH_3C{\equiv}CMgBr + CH_3CHO$) — пентен-3-ол-2 (VI) (*транс*-форма), выход 85%, т. кип. 121,5°/740 *мм*, $n^{20}D$ 1,4280; гидрированием V — *цис*-VI, выход 95%, т. кип. 65,5°/75 *мм*, $n^{20}D$ 1,4328; окислением V — пентин-3-он-2 (VII), 87%, т. кип. 132°/740 *мм*, $n^{20}D$ 1,4362; динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 150°; семикарбазон (СК), т. пл. 145°; окислением *транс*-VI — *транс*-пентен-3-он-2 (VIII), 86%, т. кип. 122—123°/740 *мм*, 60,9°/90 *мм*, $n^{20}D$ 1,4367; ДНФГ, т. пл. 155°; СК, т. пл. 144°, при гидрировании VIII получают пентанон-2; ДНФГ, т. пл. 140°; окислением *цис*-VI или гидрированием VII получают *цис*-VIII, выход 81 и 72%, т. кип. 130°/740 *мм*, $n^{20}D$ 1,4242; ДНФГ, т. пл. 155°; СК, т. пл. 144°. При восстановлении октин-3-ола-2 (IX) (из $C_4H_9C{\equiv}CMgBr$ и CH_3CHO, т. кип. 83°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4485, выход 70%) получен октен-3-ол-2 (X) (*транс*-форма), выход 70%, т. кип. 75—76°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410, гидрированием IX получен *цис*-X, выход 95%, т. кип. 88,5—89,5°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,4420; окислением IX — 87% октин-3-она-2 (XI), т. кип. 74-75°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4478; ДНФГ, т. пл. 87°; окислением *транс*-X получен октен-3-он-2 (XII) (*транс*-форма), выход 84%, т. кип. 100°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4480; ДНФГ, т. пл. 93°, при гидрировании XII получен октанон-2; ДНФГ, т. пл. 58°. Гидрирование XI дает смесь 45% *цис*-XII, т. кип. 68,9°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4470; ДНФГ, т. пл. 93°, и 40% *транс*-октен-4-она-2 (XIII), т. кип. 75,8°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4360; ДНФГ, т. пл. 71°; 3,3-диметилбутин-1 (XIV) (т. кип. 37—39°, $n^{20}D$ 1,3732) получен с общим выходом 75% действием р-ра KOH в бутаноле на 2,2-дихлор-3,3-диметилбутан, который синтезирован из пинаколина и PCl_5. При действии CH_3CHO на MgBr-производное XIV получают 5,5-диметилгексин-3-ол-2 (XV), т. кип. 71°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4360. Действием $LiAlH_4$ на

XV получен 5,5-диметилгексен-3-ол-2 (**XVI**) (*транс*-форма), выход 72%, т. кип. 73°/35 *мм*, $n^{20}D$ 1,4356; гидрированием **XV** получено 96% *цис*-**XVI**, т. кип. 74,1°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410; окислением **XV** получен с выходом 88% 5,5-диметилгексин-3-он-2 (**XVII**), т. кип. 60°/35 *мм*, $n^{20}D$ 1,4349; ДНФГ, т. пл. 165°; СК, т. пл. 140°. При окислении *транс*-**XVI** получают 5,5-диметилгексен-3-он-2 (**XVIII**) (*транс*-форма), выход 85%, т. кип. 85,2°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4440; ДНФГ, т. пл. 173°; СК, т. пл. 174°, при гидрировании *транс*- и *цис*-**XVIII** получают 5,5-диметилгексанон; ДНФГ, т. пл. 107,5°. Окислением *цис*-**XVI** или гидрированием **XVII** получают 78% или 70% *цис*-**XVIII**, т. кип. 81°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4375; ДНФГ, т. пл. 173°; СК, т. пл. 174°. Для определения структуры и пространственной конфигурации приводятся УФ-спектры **VII** и его ДНФГ; *транс*-**VIII** и его ДНФГ, *цис*-**VIII**, **XI**, *транс*-**XII** и его ДНФГ, *цис*-**XII**, **XIII**, **XVII** и его ДНФГ, *цис*-**XVIII**, *транс*-**XVIII** и его ДНФГ. а также ИК-спектры *цис*- и *транс*-**VI**, *цис*- и *транс*-**VIII**, *цис*- и *транс*-**X**, *цис*- и *транс*-**XII**, *цис*- и *транс*-**XVI**, *цис*- и *транс*-**XVIII**, **IX**, **XI** **XV** и **XVII**.

И. Котляревский

60472. **Теломеры из окиси углерода и олефинов. Фостер, Ларчар, Липском, Мак-Кьюсик** (Telomers from carbon monoxide and olefins. Foster R. E., Larchar A. W., Lipscomb R. D., McKusik B. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5606—5611 (англ.)

Взаимодействие олефинов, CO и телогена (AB) в присутствии свободно-радикальных инициаторов приводит к образованию теломеров двух основных типов $ACO(CH_2CHR)_nB$ и $A(CH_2CHR)_nCOB$. В зависимости от типа телогена AB последний под влиянием инициатора распадается на радикалы, которые способны взаимодействовать либо с олефинами, либо с CO по следующим схемам: $A\cdot + n(CH_2{=}CHR) \rightarrow A(CH_2CHR)_n^{\cdot}$; $A(CH_2CHR)_n^{\cdot} + CO \rightarrow A(CH_2CHR)_n\dot{C}{=}O$; $A(CH_2CHR)_n\dot{C}{=}O + AB \rightarrow A(CH_2CHR)COB + A\cdot$ или $A\cdot + CO \rightarrow A\dot{C}{=}O$; $A\dot{C}{=}O + (CH_2{=}CHR) \rightarrow ACO(CH_2CHR)_n^{\cdot}$; $ACO(CH_2CHR)_n^{\cdot} + AB \rightarrow ACO(CH_2CHR)_n B + A\cdot$. В качестве телогенов применяли меркаптаны, спирты, кетоны, производные альдегидов, CCl_4 и хлор. Получаемые продукты представляли собой альдегиды, кетоны или производные к-т. Теломеризацию проводят в автоклавах при давл. 20—3000 *am*, 105—190° в течение 2,3—15 час. с последующей разгонкой реакционной смеси. Взаимодействие C_2H_5SH, пропилена и CO в присутствии перекиси *трет*-бутила (**I**) при 130° и давл. 3000 *am* приводит к получению 3-этилмеркапто-2-метилпропаналя и *н*-пропилсульфида с выходами 16 и 50% соответственно. Взаимодействие CCl_4, этилена и CO в присутствии свободно-радиального инициатора и CH_3OH приводит к получению эфиров общей ф-лы $CCl_3(CH_2CH_2)_nCOOCH_3$, где $n = 1 - 3$. Структура эфиров доказана гидролизом 96%-ной H_2SO_4 в соответствующие двуосновные к-ты. Смесь 1,87 моля CH_3OH, 0,52 моля CCl_4 и 0,0068 моля **I** нагревают в автоклаве (8 час., 135°, 900—1000 *am*), давление поддерживается смесью CO и этилена, взятых в соотношении 1 : 1. Получили метиловые эфиры ω,ω,ω-трихлор-*н*-масляной к-ты (**II**), ω,ω,ω-капроновой к-ты (**III**) и ω,ω,ω-трихлоркаприловой к-ты (**IV**) с выходами 8, 17 и 15% соответственно, считая на CCl_4. Гидролиз **II**, **III** и **IV** 96%-ной H_2SO_4 приводит к получению янтарной, адипиновой и пробковой к-т соответственно. При взаимодействии хлора, этилена и CO получен хлорангидрид β-хлорпропионовой к-ты (**V**). Теломеризацию в присутствии кетонов в качестве телогена проводят в присутствии **I** при 135° и давл. 13—67 *am*; получают моно- и дикетоны $H(CH_2CH_2)_nCH(CH_3)COCH_3 (n = 1, 2)$ и $H(CH_2CH_2)_nCOCH(CH_3)COCH_3$ ($n = 1, 2, 3$). Строение дикетонов установлено образованием йодоформа при действии гипойодида натрия. Взаимодействием 2,4-динитрофенилгидразина с монокетонами получают динитрофенилгидразоны, а с дикетонами — соответствующие замещ. пиразолы. Проведение теломеризации в присутствии изопропилового спирта приводит к образованию третичных спиртов $H(CH_2CH_2)_nC(CH_3)_2OH$ ($n = 1, 2$) или кетоспиртов $H(CH_2CH_2)_nCOC(CH_3)_2OH$. Теломеризация этилена с CO и пропилена с CO в среде диоксолана при давл. 200 *am* приводит к получению теломеров типа $H(CH_2CH_2)_nCOCHOCH_2CH_2O$ (n=3,4,5) и $H(CH_2CH_2)_x[(CH_2CH(CH_3)]_yCOCHOCH_2CH_2O$. Перечисляются продукты теломеризации и их производные, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{25}D$: 3-метилмеркаптопропаналь, 65—59/14; —, 1,48, 13; 3-этилмеркаптопропаналь (**VI**), 80—81/18, —, 1,4755; 2,4-динитрофенилгидразон **VI**, 106—107 (из сп.), —; 3-этилмеркапто-2-метилпропаналь (**VII**), 80—82/18, —, 1,4699, d_4^{25} 0,972; 2,4-динитрофенилгидразон **VII**, —, 78—79 (из сп.), —; 2,4-динитрофенилгидразон 2-(*н*-гексилмеркаптометил)-гексаналя, —, 69—79 (из сп.), —; 1,1,3-три-(этилмеркапто)-пропан, 117—122/0,9, —, 1,5295; 1,1,3-три-(этилсульфонил)-пропан, —, 105—106 (из сп.), —; этилметилсульфид, 66—68/760, —, 1,4360; этилсульфид, 91—92/760, —, 1,4389; этил-*н*-пропилсульфид, 112—115/760, —, 1,441; S-этил-S-пропил-N-*n*-толуолсульфосульфилимин, —, 104—105; —; *н*-гексилсульфид, 132—146/13, —, 1,458; **II**, 73—74/5, —, 1,4648, d_4^{25} 1,365; **III**, 105,5—107,5/5, —, 1,4680; **IV**, 77—84/0,5, —, 1,4665; **V**, 66—74/62, —, —; β-хлорпропиониланилид-—, 116—117, —; 3-метил,-2-пентанон (**VIII**), 118/760, —, —; динитрофенилгидразон **VIII**, —, 69—70, —; семикарбазон **VIII**, —, 93—94, —; 3-метилгексанон-2,54—55/14, —, —; 3-метилгептанон-2 (**IX**), 69—71/10, —, —; семикарбазон **IX**, —, 81—82, —; 3-метилгександион-2,4 (**X**), 88—88,5/16, —, —; пиразол из **X** и фенилгидразина, —, 125—126, —; 3-метилоктандион-2,4 (**XI**), 78—82/2, —, —; пиразол **XI** и 2,4-динитрофенилгидразина, —163—164, —; 3-метилдекандион-2,4, 103/17, —, —; 3,3-диметилоктандион-2,4 (**XII**), 90—91/8, —, —; *бис*-(2,4-динитрофенилгидразон) **XII**, —, 245—246, —; *трет*-амиловый эфир 3,5-динитробензойной к-ты, —, 114—114,5, —; диметилбутилкарбинол (**XIII**), 43—46/9, —, 1,4196; эфир **XIII** и 3,5-динитробензойной к-ты, —, 58—59, —; 2-метил-3-кето-2-деканол, 52—55/1,5, —, —; этиленацеталь гексаналя, 94—94,5/5, —, —; этиленацеталь 2-кетооктаналя, 85—86/5, —, 1,4304; этиленацеталь 2-кетодеканаля, 81—82/0,4, —, 1,4416; этиленацеталь 2-кетододеканаля, 101—102/0,5, —, 1,4445; этиленацеталь 2-кетогептаналя ($x = 1$, $y = 1$), 94—97/16, —, —; этиленацеталь 2-кетонананаль ($x = 1$, $y = 1$), 115—118/19, —, —; этиленацеталь 2-кетоундеканаля ($x = 0$, $y = 3$ или $x = 3$, $y = 1$), 117—118/4,—, —; этиленацеталь 2-кетодеканаля ($x = 5$, $y = 0$ или $x = 2$, $y = 2$), 121—125/4, —, —.

Т. Макарова

60473. **Применение гидразина в качестве восстанавливающего агента для ненасыщенных соединений. III. Гидрирование линолевой кислоты. Алвард, Нараяна** (Use of hydrazine as a reducing agent for unsaturated compounds. III. Hydrogenation of linoleic acid. Aylward F., Narayana Rao), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 3, 134—137 (англ.)

При гидрировании линолевой к-ты (**I**) гидразингидратом (**II**) (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 44445) за 8 час. при 50° йодное число падает на 84% для технич. и на 89,9% для чистой **I** (при **II** : **I** = 5 : 1). В тех же условиях продукты гидрирования непредельных к-т приобретают следующие т. пл. в °С: для олеиновой к-ты 64, элаидиновой 67, рицинолевой 75, **I** 55.

Сравнением скоростей гидрирования перечисленных к-т установлено, что скорость гидрирования тем выше, чем выше ненасыщенность и конц-ия к-ты.

И. Котляревский

60474. О каталитическом окислении. Сообщение XI. Окисление пентаэритрита в триметилолуксусную кислоту. Хейнс, Бек (Die Oxydation von Pentaerythrit zu Trimethylolessigsäure. XI. Mitteilung über katalytische Oxydationen. Heyns Kurt, Beck Manfred), Chem. Ber., 1956, **89**, № 7, 1648—1651 (нем.)

Пентаэритрит (I) избирательно окисляется в триметилолуксусную (β,β′,β″-триоксипивалиновую) к-ту (II) при 35° над 10%-ным Pt/C в среде слабокислой до нейтр. (pH 5,8—7). При добавлении KOH и повышенной т-ре окисление идет дальше до образования нестойкой диметилолмалоновой к-ты. В кислом р-ре также получена II и выделяется CO_2. II выделяли либо в виде $(CH_3COOCH_2)_3CCOOH$ (III), либо с помощью ионита (Lewatit MN). Синтезированы производные III: хлорангидрид (IV), амид (V) и *n*-толуидид (VI). Окисление триметилолпропана в аналогичных условиях не дало положительного результата. Для приготовления катализатора к р-ру 10 *г* Pt (в виде H_2PtCl_4) в 2 *л* воды прибавляют Na_2CO_3 до слабощел. р-ции и 90 *г* рафинированного угля и восстанавливают 45 *мл* 40%-ного CH_2O при 80°. К смеси 30 *г* I в 1,8 *л* воды и 20 *г* Pt/C прибавляют 40 *мл* 8%-ного $NaHCO_3$ до pH 6,2, продувают O_2 в течение 8 час. при энергичном перемешивании, скорости O_2 5—10 пузырьков в сек. и т-ре 35°, поддерживая pH 6—7 (180—200 *мл* р-ра $NaHCO_3$); Pt/C отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме до объема 100 *мл*, абсорбируют на сильно основном ионите Lewatit MN, II вымывают 2 н. HCl и упаривают в вакууме; выход II 50%, т. пл. 210—213° (из *изо*-C_3H_7OH). Реакционную смесь аналогичного опыта после фильтрования упаривают досуха, высушивают, остаток растворяют в 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 100 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* $HClO_4$, оставляют на 24 часа при $\sim 20°$, отгоняют р-рители, остаток растворяют в воде, подщелачивают NaOH, извлекают эфиром тетраацетилпентаэритрит, остаток подкисляют HCl, экстрагируют эфиром, выход III 33%, т. пл. 95° (из CCl_4). Р-р 5 *г* III в 200 *мл* CH_3OH насыщают NH_3, через 24 часа отгоняют CH_3OH, остаток растворяют в воде, очищают на кислом ионите, выход II 66%. Из 7,5 *г* III и 20 *мл* $SOCl_2$ (15 мин.) получают IV, выход 61%, т. пл. 78° (из центр. эф.). К р-ру 5 *г* III в 80 *мл* тетрагидрофурана и 2,47 *мл* $(C_2H_5)_3N$ при $\sim 0°$ прибавляют по каплям 1,72 *мл* $ClCOOC_2H_5$ в 20 *мл* тетрагидрофурана, через 30 мин. отделяют $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$, 5 мин. пропускают в р-р NH_3, выход V 60%, т. пл. 88° (из CCl_4). Смесь 1 *г* IV, 10 *мл* C_5H_5N и 1 *г* *n*-толуидина нагревают 10 мин. и получают VI, т. пл. 137,5—138° (из воды). При хроматографии на бумаге из смеси C_4H_9OH-лед. CH_3COOH-вода, 7 : 0,7 : 2,3, получены следующие значения *Rf*: I 0,42, II 0,39, III 0,87, дипентаэритрит 0,06. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 48055.

Ю. Волькенштейн

60475. Изомеризация эфиров ненасыщенных жирных кислот. Часть I. Влияние некоторых катализаторов на миграцию двойных связей. Блеккинг, Янссен, Кеплер. Часть II. Определение положения двойных связей окислительными методами. Кеплер (Isomerisation of uncaturated fatty acid esters. Part I: The effect of certain catalysts upon the migration of the double bond. Blekkingh J. J. A., Janssen H. J. J., Keppler J. G. Part II: Location of double bonds by oxidative degradation methods. Keppler J. G.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 1, 35—48, 49—57 (англ.)

I. В присутствии Ni-катализатора, содержащего S (голл. пат. 69579) (1952) и 71833 (1953)), метилолеат (I) (8 час, 0—200°) изомеризуется с перемещением двойной связи в различные положения вдоль цепи молекулы, главным образом в сторону, противоположную карбоксилу. Аналогично ведут себя метиловые эфиры элаидиновой, эруковой, петроселиновой, физитеровой (II) и 10-ундеценовой (III) к-т. Рицинолевая к-та легко изомеризуется в 12-кетостеариновую к-ту, а метиловый эфир 12-ацетоксиоктадецен-9-овой к-ты (IV) (ацетилрицинолевой) с трудом изомеризуется с перемещением двойной связи в 8 и 7 положения. I не изомеризуется в присутствии Se, N_2O_3, SO_2 и 6,5%-ной щелочи до 280°. Метиллинолеат (V) с KOH в гликоле при 180° изомеризуется за 25 мин., получаются равные кол-ва сопряженных диеновых-9—11 и 10—12 к-т. При гидрировании I на Pt в меньшей, а Pd в большей степени мигрирует двойная связь. Из продукта омыления 1 *кг* спермацетового масла после извлечения спиртов ацетоном подкислением выделяют к-ты, метилируют и перекристаллизацией из петр. эфира получают 28,5 *г* смеси метиловых эфиров к-т C_{14} (т. кип. 163—165°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4461), содержащих 64% метилового эфира II. При пиролизе касторового масла (VI), омылении продукта, отделении неомыляющихся в-в и подкислении получают III, выход 19%, $n^{23}D$ 1,4451; метиловый эфир (кипячение с CH_3OH, H_2SO_4, 12 час.), т. кип. $\sim 80°/0,2$ *мм*, $n^{25}D$ 1,4364, $n^{65}D$ 1,4198. IV получают при ацетилировании VI $(CH_3CO)_2O$ с последующим метанолизом. 1 *кг* подсолнечного масла омыляют 300 *мл* 50%-ного KOH в 125 *мл* спирта при 75°, выливают в 10 *л* воды и HCl (к-той) (1 : 1) выделяют 900 *г* к-т, из р-ра которых в 9 *л* ацетона последовательным охлаждением до —15 — —30 и —40° выделяют предельные к-ты, а из маточного р-ра кристаллизацией петр. эфиром при —45° выделяют 200 *г* линолевой к-ты (92%-ной), метилирование дает V (дан УФ-спектр). Pd-катализатор получен пропусканием H_2 при 50° 1,5 часа в суспензию кизельгура в 2%-ном р-ре $PdCl_2$. Кол-во сопряженных диеновых к-т (VII) определялось по разнице между взятым и не вступившим в р-цию с VII малеиновым ангидридом, омыленным кипячением 15 мин. с водой.

II. Положение двойных связей в моноэтиленовых к-тах определяют окислением $KMnO_4$ в лед. CH_3COOH или озонированием их эфиров, для диеновых к-т пригодно лишь озонирование, так как $KMnO_4$ вызывает в этом случае глубокую деградацию продуктов р-ции. Хроматографич. разделение к-т проведено, как описано ранее (см. Begemann P. H. и др., Rec. trav. chim., 1950, **69**, 443; РЖХим, 1955, 42923). Из 2 *г* V с 4 *г* $KMnO_2$ в 30 *мл* лед. CH_3COOH (5—10, 16 час.) получают с выходом 60% дикарбоновые к-ты, состоящие на 82% из к-т C_9 и на 6,5% из C_8. В 1,5 *г* V в 150 *мл* $CHCl_3$ при 20° пропускают 40—45 мин. озонированный O_2 ($\sim$ 14 *мг* O_3 в 1 мин.), $CHCl_3$ отгоняют при 30°, остаток перемешивают 1 час при 90—95° с 7 *г* Ag_2O, 75 *мл* воды и 12 *мл* 10%-ного NaOH, после подкисления H_2SO_4 эфиром извлекают к-ты (выход 85%), содержащие дикарбоновые к-ты C_9 96% и C_8 4%. Аналогичные результаты дает озонирование метилолеата. Ag_2O в щел. среде не окисляет моно- и дикарбоновые к-ты, а $KMnO_4$ вызывает значительное окисление тридекановой и додекановой к-т и слабое окисление декандиовой и нонандиовой к-т.

И. Котляревский

60476. Реакция кетена с соединениями, содержащими активную метиленовую группу. IV. Реакция между кетеном и этиловым эфиром циануксусной кислоты. V. Некоторые органические основания как катализаторы реакции кетена с ацетоуксусным эфиром. VI. Реакции кетена с фенолом, резорцином, флороглюцином, димедоном и ацетоном. Исосима

(ケテンと活性メチレン化合物との反應. 第4報. ケテンとシアン酢酸エチルエステルとの反應. 第5報. 各種有機鹽基を觸媒とするケテンとアセト酢酸エステルとの反應. 第6報. ケテンとフエノール, レゾルシン, フロログルシン, ジメドンまたはアセトンとの反應. 磯島敏三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure. Chem. Sec., 1956, 77, № 3, 425—434 (японск.)

· *IV*. Через смесь 0,25 моля $CNCH_2COOC_2H_5$ (I) и 0,25 моля пиридина при 80° проводят 0,35 моля кетена (II), подкисляют конц. HCl, извлекают эфиром, разгонкой выделяют $CH_3COCH(CN)COOC_2H_5$ (III), выход 64% (90% на вошедший в р-цию I), т. кип. 110—112°/20 *мм*, $n^{14}D$ 1,4620, $n^{17}D$ 1,4690; Cu-соль (III, насыщ. водн. р-р $(CH_3COO)_2Cu$), выход 92%, т. пл. 234—235°. Без катализатора и с добавками H_2SO_4 р-ция не идет. При действии II на Na-соль I (0° или 60°, безводн. эф. или C_6H_6) образуется III с невысокими выходами: 20, соответственно 30% (на вошедшую в р-цию Na-соль I).

V. Изучено действие II на ацетоуксусный эфир в присутствии органич. оснований. При 0° в присутствии диметиланилина, хинолина, пиридина, $(C_2H_5)_3N$ или пиперидина образуется главным образом O-ацетильное производное (IV) и немного C-ацетильного производного (V); при повышенной т-ре (77—89°) образуется исключительно V (выход 39—54%, без катализатора 37%), однако в присутствии пиридина получается смесь равных кол-в IV и V, а в присутствии $(C_2H_5)_2N$ получен продукт с преобладанием IV. В случае добавки NH_4OH р-ция при 0° не идет, получен только CH_3COONH_4; в присутствии NaOH при 0° образуется исключительно V. Выход V возрастает с увеличением кол-ва NaOH.

VI. II реагирует с фенолом в отсутствие катализатора (эф., 20°), образуя O-ацетилфенол (VI) с выходом 77%; добавка фенолята Na (р-ритель эф. или C_6H_6, 8—14° или 70—72°), а также добавка H_2SO_4 (эф., 17—56°) или пиридина (эф., 25—47°) не вызывают изменения р-ции: во-всех случаях образуется VI с выходом 67—85%; в случае добавок фенолята Na наряду с VI возможны примеси C-производного. В отсутствие катализатора (C_6H_6, 68—75°) II реагирует с резорцином, давая в зависимости от кол-в II O-моноацетил-(VII) или O,O-диацетилрезорцин (VIII), выход 98%; из Na-соли резорцина (эф. или C_6H_6, 2—4° или 64—65°) получены незначительные кол-ва VII; в присутствии NaOH, H_2SO_4 или пиридина (C_6H_6, 59—69°) с избытком II получен VIII с выходом 16,5—21,5%. C-ацетилрезорцин при этом не образуется. Флороглюцин не реагирует с II при 0° в отсутствие катализаторов; при 52—55° получен O,O,O-триацетилфлороглюцин (IX) с выходом 2%; Na-соль флороглюцина (эфирный р-р, 0—5° или C_6H_6, 57—66°) при низкой т-ре дала IX с выходом 29%, при повышенной т-ре получены лишь смолы; H_2SO_4 (эф., 5—12° или C_6H_6, 66—67°) вызывает осмоление; в присутствии пиридина получен IX, выход 14% (эф., 2—5°) или 26% (C_6H_6, 62—64°). Без катализатора димедон (X) реагирует с II, давая O-ацетильное производное (XI), выход 55% (C_6H_6, 4—5°, возможна примесь C-ацетильного производного) или 72% (C_6H_6, 58—63°); Na-соль димедона (C_6H_6, 10—76°) дает также XI (возможно с примесью C-ацетильного производного), выход 61%; добавки H_2SO_4 приводят к образованию XI лишь при низкой т-ре (5—6°) с выходом 5%; при повышенной т-ре происходит осмоление, в присутствии пиридина II не реагирует с X при низкой т-ре (эф., 9°) и дает XI с выходом 61% при повышенной т-ре (C_6H_6, 62—63°); X не реагирует с II также при 0° в эфирном р-ре в присутствии CH_3COONa, при повышенной т-ре (53—58°, C_6H_6) образуется XI с выходом 44%, т. кип. 128—132°/15 *мм*, 250—260°, $n^{20}D$ 1,4814. Ацетон не реагирует с II в присутствии $AlCl_3$ или $ZnCl_2$; Na-соль ацетона взаимодействует с II с образованием смеси продуктов, из которой не удалось выделить C-ацетильных производных. Сообщения I—III см. РЖХим, 1957, 19055. Л. Я.

60477. Ацетали кетенов. XXXVI. Приготовление и свойства ацилкетенацеталей. Мак-Элвейн, Мак-Кей (Ketene acetals. XXXVI. The preparation and properties of acylketene acetals. McElvain S. M., McKay G. Robert, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6086—6091 (англ.)

Хлористый бензоил (I) с диметилацеталем кетена (II) в присутствии $(C_2H_5)_3N$ образует диметилацеталь бензоилкетена (III) и малые кол-ва метилового эфира β-бензоилоксикоричной к-ты (IV) и метилового эфира дибензоилуксусной к-ты (V). $I + (C_2H_5)_3N \rightarrow \rightarrow C_6H_5CON^+(C_2H_5)_3Cl^-$ (VI); $II + VI \rightarrow C_6H_5COCH_2C^+(OCH_3)_2Cl^-$ (VII). VII может отщепить HCl и дать при этом III, или отщепить CH_3Cl, образуя $C_6H_5COCH_2COOCH_3$ (VIII), который при ацилировании в кетоформе дает V, а в енольной форме IV. Побочные р-ции уменьшаются при избытке II. Так же протекает ацилирование II ароматич. и сильно разветвленными в α-положении алифатич. ацилхлоридами. Для получения высокого выхода ацеталей ацилкетена из алифатич. ацилхлоридов с прямой цепью берут 20—100-кратный избыток II; с малым избытком II получаются в основном в-ва подобные IV. Сукцинилхлорид (IX) со II дает лактон $OCOCH_2CH_2C{=}CHCOOCH_3$ (X), при интрамолекулярном O-ацилировании промежуточно образующегося моноацилкетенацеталя. Смесь II, $(C_2H_5)_3N$ и I (по 0,25 моля) в 200 *мл* эфира кипятят 2 часа, из фильтрата при —70° выпадает 55% III, т. пл. 55—56° (из эф.); из эфирного р-ра 5%-ным NaOH извлекают 4,8% V, т. пл. 109,5—110° (из абс. сп.), остаток — IV, выход 11%, т. пл. 84—85° (из водн. сп.). В 4-кратном избытке II получают III с выходом 84%. При прибавлении разб. HCl к водно-эфирной суспензии III образуется VIII, выход 94%, т. кип. 90—92°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,5378, с фенилгидразином образует 1,3-дифенилпиразолон-5, т. пл. 137—138° (из водн. сп.-CH_3OH). Аналогично III, в избытке II получены диметилацеталь *n*-метоксибензоилкетена, выход 81%, т. пл. 98—100°, и диметилацеталь триметилацетилкетена, выход 75%, т. пл. 49—50°, $\lambda_{макс}$ 254 *мμ*. Ацеталь из 32,4 *г* *м*-$CH_3OC_6H_4COCl$ не был выделен, а гидролизован 50 *мл* 1%-ной HCl (к-ты), после перемешивания с 440 *мл* 4,5% NaOH (12 час. при 20° и 1 час при 100°) и подкисления получены 78% *м*-$CH_3OC_6H_4COCH_3$, т. кип. 138—144°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,5383; семикарбазон, т. пл. 192—194°, и 12% *м*-$CH_3OC_6H_4COOH$, т. пл. 107—108° (из воды). При —10° проведена конденсация II с *о*- и *n*-$NO_2C_6H_4COCl$, получены *о*- и *n*-нитробензоилкетендиметилацеталь, выход 90 и 88% соответственно, т. пл. 118—119° и 155—157° (из бзл.). *n*-Нитробензоилкетендиметилацеталь при омылении разб. HCl (к-той) дает метиловый эфир *n*-нитробензоилуксусной к-ты, т. пл. 110—11°. Также получены диметилацетали дифенилацетилкетена и трихлорацетилкетена, выходы 67 и 81%, т. пл. 101—102° и 75—77°. I с диметилацеталем метилкетена при кипячении 1,5 часа образует диметилацеталь метилбензоилкетена, выход 88%, т. кип. 110—111°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5452, d_4^{25} 1,0987, при гидролизе разб. HCl и нагревании 1 час с NH_2OH и $NaHCO_3$ с последующим подкислением дает 4-метил-3-фенилизоксазолон-5, т. пл. 121—122°. IV получают с выходом 85% при кипячении 2 часа 4,2 *г* VIII и 3,37 *г* I в 10 *мл* пиридина; также с выходом 84% из III (или с выходом 94% из VIII) и *n*-нитробензоилхлорида получают метиловый эфир β-*n*-нитробензоилоксикоричной к-ты, т. пл. 109—110°. Смесь 0,4 моля II и 0,1 моля C_4H_9COCl (XI) кипятят

1,5 часа, отгоняют **II** и из остатка, промытого 1%-ной HCl, получают: а) 23,7% метилового эфира валероилуксусной к-ты, т. кип. 54—55°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4315, d_4^{25} 0,9893, с фенилгидразином дает 1-фенил-3-*н*-бутилпиразолон-5, т. пл. 84—85° (из CH_3OH); б) 63,2% метилового эфира 3-пентаноилоксигептен-2-овой к-ты (**XII**), т. кип. 106°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4460, d_4^{25} 0,9853. Из 0,0103 моля **XI** и 1 моля **II** после кипячения 1 час. и отгонки **II** остаток перемешивают с 25 *мл* 3%-ного NaOH (12 час., 20°), греют 15 мин. с конц. HCl и выделяют 2,4-динитрофенилгидразон (86,5%) метил-*н*-бутилкетона. При кипячении 1 час 0,2 моля **II** с 0,05 моля лауроилхлорида выделяются 98% CH_3Cl, 32% диметилацеталя лауроилкетена (**XIII**), т. кип. 155—165°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4726, и 51% метилового эфира 3-додеканоилокситетрадецен-2-овой к-ты (**XIV**), т. кип. 210—212°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4575, d_4^{25} 0,9151. **XIII** получают с выходом 55—60% из 0,05 моля лауроилхлорида и 1 моля **II**, а после перемешивания с 1%-ной HCl получают 55% метилового эфира лауроилуксусной к-ты, т. кип. 117—118°/0,1 *мм*, т. пл. 27,5—28,5° Также из 0,00373 моля хлорангидрида 1-кето-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрил-2-уксусной к-ты (из к-ты и оксалилхлорида нагреванием 20 мин.) и 0,373 моля **II** получают 75% диметилацеталя 1-кето-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрил-2-ацетилкетена, т. пл. 149—150° (из этилацетата), из остатка после кипячения 1 час с CH_3COOH и HCl (1 : 1) получают 16% 1-кето-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрил-2-метилкетона, т. пл. 106—108°. Из 1,39 ммоля хлорангидрида 3β-ацетоксиэтио-5-холеновой к-ты (500 *мг* к-ты с 5,8 *мл* оксалилхлорида в C_6H_6) и 139 ммолей **II** получают 80% диметилацеталя 3β-ацетоксиэтио-5-холенилкетена (**XV**), т. пл. 173—175°. При кипячении 1 час. 0,4 моля **II** с 0,05 моля **IX** и выдерживании остатка от отгонки **II** в атмосфере N_2 на холоду получают 65% **X**, т. пл. 71—72,5°. **X** кипятят 1 час. с 20-ной HCl и после упаривания получают 2 *г* левулиновой к-ты. Даны спектры: **ИК III, X** и **XV**; **УФ III, XII, XIII, XIV** и **XV**. Сообщение **XXXV** см. РЖХим, 1957, 60577. И. Котляревский

60478. Реакции тетрамерной синильной кислоты. **Бредерек, Шмётцер** (Die Reaktionen der tetrameren Blausäure. Bredereck Hellmut, Schmötzer Günter), Liebigs Ann. Chem., 1956, **600**, № 2, 95—108 (нем.)

Изучено взаимодействие $CNC(NH_2)=C(NH_2)CN$ (**I**) с моно- и α-дикарбонильными соединениями. При нагревании **I**, CH_3COOH и *n,n'*-дибромбензила или *n,n'*-дифеноксибензила в бутилацетате получены соответственно 2,3-ди-(*n*-бромфенил)-5,6-дицианпиразин с выходом 49%, т. пл. 208° (из сп.), и 2,3-ди-(*n*-феноксифенил)-5,6-дицианпиразин с выходом 46%, т. пл. 203—204° (из сп.). Взаимодействием **I**, изатина и CH_3COOH в спирте синтезирован изатин-β-(2-амино-1,2-дицианэтенил-(1))-имид, выход 93%, т. пл. 200° (из CH_3OH). Динитрил моноформилдиаминомалеиновой к-ты получен при нагревании 100%-ной HCOOH с **I** (35°, 5 мин., выход 50%, т. пл. 182° (из воды)). **I** с $(CH_3CO)_2O$ (**II**) дает при нагревании до 50° динитрил моноацетилдиаминомалеиновой к-ты (**III**) (выход 75%, т. пл. 161° (из воды)), при кипячении 6 час. в диоксане — 2-ацетокси-2-метил-1-ацетил-4,5-дициан-1,2-дигидроимидазол (**IV**) (выход 38%, т. пл. 191° (из диоксана)) и в небольшом кол-ве диацетат $C_8H_8O_2N_4$, т. пл. 174—176° (из анизола). Нагревание 3 часа **I** и **II** и затем 0,5 часа после добавления CH_3COOH и диоксана приводит к динитрилу диацетилдиаминомалеиновой к-ты (**V**) (выход 31%, т. пл. 222° (из воды)). При р-ции **I** с CH_3COCl образуется хлоргидрат **III** с выходом 85%, т. пл. 146° (из сп.+ эф.). Синтез **IV** осуществлен также кипячением **II** и **III** в диоксане 6 час. Гидролиз **IV** 0,1 н. NaOH приводит к **V** с выходом 88%. **I** образует с C_6H_5OCOCl динитрил карбофеноксидиаминомалеиновой к-ты, выход 57%, т. пл. 177° (из водн. сп.), с оксалилхлоридом — 2,3-дикето-5,6-дициан-1,2,3,4-тетрагидропиразин, выход 39%, т. разл. 270°. С хлоргидратом ацетимидоэфира **I** дает в спирте N-(2-амино-1,2-дицианэтенил-(1))-ацетимидоэфир (**VI**), выход 83%, т. пл. 90° (из анизола + петр. эф.), который переводят кипячением в анизоле (9 час.) в 2-метил-4,5-дицианимидазол, выход 51%, т. пл. 228°. При подобной р-ции **I** с хлоргидратом формимидоэфира образуется 4,5-дицианимидазол (**VII**), выход 3—5%. При гидролизе **VI** образуется **I**. При действии HCl (газа) на р-р **VII** в смеси диоксана и спирта образуется хлоргидрат 4-цианимидазол-5-имидоэфира, выход 91%, т. пл. 160—170° (из HCOOH + эф.); кипячением в воде последний превращают в 4-циан-5-карбэтоксиимидазол, выход 61%, т. пл. 185° (из воды). Аналогично 4,5-дициантриазол, 2-кето-4,5-дицианимидазолин и 2,3-диметил-5,6-дицианпиразин превращены соответственно в хлоргидраты 4-циантриазол-5-имидоэфира, выход 70%, т. разл. 210°, 2-кето-4-цианимидазолин-5-имидоэфира, выход 96%, т. разл. 300°, и 2,3-диметил-5-цианпиразин-6-имидоэфира, выход 85%, т. пл. 225—227° (из HCOOH + эф.), которые гидролизованы в 4-циан-5-карбэтокситриазол, выход 58%, т. пл. 112—114° (из $CHCl_3 + CCl_4$), 2-кето-4-циан-5-карбэтоксиимидазолин, выход 81%, т. пл. 205° (из воды), и 2,3-диметил-5-циан-6-карбэтоксипиразин, выход 77%, т. пл. 99° (из воды). Разбирается механизм р-ций **I** с ацилирующими агентами, с моно- и α-дикарбонильными соединениями, с имидоэфирами и ортоэфирами. А. Грапов

60479. Алифатические нитрат-нитрилы. **Буало, Буше, Фрежак, Жакта, Пюжо** (Nitrates-nitriles aliphatiques. Boileau Jacques, Bouchez Robert, Frejacques Claude, Jacta Claude, Pujo Anne-Marie), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 338—341 (франц.)

Оксинитрилы при действии (0—+5°, 30 мин.) 50—200%-ного избытка 98%-ной HNO_3 или нитрующих смесей с хорошим выходом образуют нитраты оксинитрилов (**I**). ИК-спектры **I**, у которых $—ONO_2$ и —CN-группы находятся у одного C-атома, отличаются весьма слабым поглощением в области CN-группы. При 98° смешивают 40,5 *г* $ClCH_2CH_2OH$ с 25 *г* NaCN в 100 *мл* воды, нейтрализуют H_2SO_4, выход β-оксипропионитрила 81%, т. кип. 118—120°/16 *мм*, d^{18} 1,05; нитрат, т кип. 124°/18 *мм*, 120°/13 *мм*, 84°/0,7 *мм*, $n^{15}D$ 1,4442, d^{15} 1,31; 3,4-диоксибутиронитрил (т. кип. 138—140°/0,3 *мм*, 161°/3 *мм*, $n^{18}D$ 1,468, d^{18} 1,22) получен с выходом 80% из 0,5 моля $CH_2OHCHOHCH_2Cl$ (**II**) и 32,5 *г* KCN в 100 *мл* воды (98°); динитрат [нитрование смесью (А) $HNO_3 + H_2SO_4$, 1 : 1], т. пл. 71,3° (из 66%-ного CH_3OH). **II** получен кипячением 30 мин. 2 молей эпихлоргидрина, 108 *мл* воды и 1,5 *мл* H_2SO_4, выход 85%, т. кип. 125—130°/23 *мм*, 4 моля водн. $CH_2=CHCH_2OH$ хлорируют 15 час. при 25°, получают 140 *г* $CH_2OHCHClCH_2OH$, т. кип. 130—135°/16 *мм*, d^{17} 1,325; аналогично **II** получен $CH_2OHCH(CN)CH_2OH$, т. кип. 148°/0,2 *мм*; динитрат, т. пл. 66—67°. Циангидрины альдегидов и кетонов получены прибавлением на холоду HCN к альдегиду или кетону, содержащему 3—5% KCN, с последующей дегазацией в вакууме и разгонкой. $CH_3CH(OH)CN$, выход 93%, т. кип. 88—90°/23—25 *мм*, $n^{16}D$ 1,4088, d^{18} 0,01; нитрат (нитрование смесью (Б) эквимолярных кол-в HNO_3+-$(CH_3CO)_2O$), выход 75%, т. кип. 64—65°/12 *мм*, $n^{18}D$ 1,4178, d^{18} 1,217; $C_2H_5CH(OH)CN$, нитрат (Б), т. кип. 72°/12 *мм*, $n^{18}D$ 1,425. $CH_3C(OH)(CN)CH_2OH$, т. кип. 75—100°/0,1 *мм*; динитрат (Б), т. кип. 75—80°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,459; нитрат ацетола (Б), т. кип. 55—63°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,431. К 13 *г* KCN в воде прибавляют 17 *мл* конц.

HCl и 9 *г* CH_2OHCHO, выдерживают 15 мин. при 15° и эфиром извлекают 70% $CH_2OHCH(OH)CN$ (III), т. кип. 118°/13 *мм*; III при нитровании (Б) дает, возможно, CH_2ONO_2CHO, т. кип. 50—52°/0,07 *мм*. Дициангидрин глиоксаля получают как III, выход 20%, т. разл. 140°; его нитрат (Б) неустойчив. Динитрат диоксиацетона, т. кип. 55°/0,1 *мм*, т. пл. 33°, перегоняется только в очень малых кол-вах, при перегонке в кол-ве нескольких *г* взрывает. 3-Оксибутиронитрил, т. кип. 95—100°/0,1 *мм*, получен при стоянии 15 дней стехиометрич. кол-в HCN, окиси пропилена и немного KCN; нитрат (Б), т. кип. 90—100/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,440. Действием спирт. KCN на 1-хлор-3-бромпропан получают 4-хлорбутиронитрил, который (45 *г*) кипятят 5 час. с 50 *г* CH_3COONa и 70 *мл* лед. CH_3COOH, получают 50% 4-ацетоксибутиронитрила, т. кип. 107—116°/13 *мм*, $n^{18}D$ 1,427; после стояния 12 час. 25 *г* этого ацетата с 1 н. спирт. NaOH получен с выходом 30% 4-оксибутиронитрил, т. кип. 115—120°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,434; нитрат (Б), кип. 85—95°/0,2 *мм*. Получены также нитрат циангидрина ацетона, т. кип. 68—69°/16 *мм*, $n^{18}D$ 1,4194, d_4^{21} 1,1403; динитрат 1-хлорпропандиола (А), выход 85%, $n^{20}D$ 1,475; нитрат 2-метил-2-оксибутиронитрила (Б), выход 24%, т. кип. 78°/13 *мм*, $n^{18}D$ 1,427. При нитровании (А) циангидрина метилизобутилкетона получают 53% нитрата, т. кип. 63—64°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,433, а из циангидрина циклогексанона получают 60% нитрата, т. кип. 68—70°/0,1 *мм*.

И. Котляревский

60480. О синтезе оксикапролактама. Боффа (Sulla preparazione dell'ossicaprolattame. Boffa Gioacchino), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 8-9, 646—654 (итал.)

В процессе разработки нового метода синтеза капролактама (I) на основе ε-нитро-γ-кетокапроновой к-ты (II) получен γ-оксикапролактам (III), структура которого подтверждена превращением в γ-ацетоксикапролактам (IV) и сравнением ИК-спектров I, III и IV. Изучено восстановление в различных условиях II и хлоргидрата ε-амино-γ-кетокапроновой к-ты (V). К 13,5 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 21 *мл* 10 н. HCl при 25—30° за 30 мин. добавляют 3,5 *г* II, нагревают 30 мин. при 90—95°, восстанавливают Sn^{4+} до Sn^{2+} посредством металлич. Sn, разбавляют, осаждают H_2S, фильтруют, упаривают досуха в вакууме, промывают ацетоном, получают V, выход 77,3%, т. пл. 118° (из метанола-эф.), из ацетона выделяют немного изоксазолпропионовой к-ты. 1 моль V бензоилируют 3 молями C_6H_5COCl в присутствии 4 молей $NaHCO_3$ 30 мин. при 0—5°, 30 мин. при ~20°, получают ε-бензоиламино-γ-кетокапроновую к-ту, т. пл. 104° (из воды); *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 155—156° (из сп.). 4,7 *г* II гидрируют в 20 *мл* CH_3OH с 1,2 *г* скелетного Ni, упаривают досуха в вакууме, извлекают горячей водой, фильтрат обрабатывают H_2S, вновь фильтруют, упаривают досуха в вакууме, получают 3,5 *г* ε-амино-*бис*-γ-кетокапроновой к-ты, т. пл. 205° (из водн. CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 130—132° (из CH_3OH-эф.). 2,2 *г* V гидрируют в 25 *мл* воды с 1,1 *г* PtO_2 при ~20°, выделяют 1,95 *г* хлоргидрата лактона γ-окси-ε-аминокапроновой к-ты (VI), т. пл. 171—172° (из абс. сп.); при гидрировании 0,04 моля V в присутствии 0,082 моля $NaHCO_3$ в воде с 10 *г* скелетного Ni при 40° образуется VI с выходом 75%; в аналогичных условиях, но при 100—130 *ат* и 45—50° получают VI с выходом 66—73%. При бензоилировании VI образуется лактон ε-бензоиламино-γ-оксикапроновой к-ты, т. пл. 137—138° (из сп.). 19 *г* VI обрабатывают при ~20° стехиометрич. кол-вом 1 н. метанольного KOH, фильтруют, упаривают досуха в вакууме, растворяют в горячем абс. спирте, фильтруют и вновь упаривают досуха, получают 14,4 *г* III, т. кип. 175—180°/3 *мм*, т. пл. 138—141°. При обработке 13,6 *г* III посредством 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с каплей H_2SO_4 (нагревание при 90—95°) получают IV, выход 9,41 *г*, т. кип. 190°/3 *мм*, т. пл. 62°. При восстановлении 32,8 *г* V в водн. р-ре в присутствии небольшого избытка $NaHCO_3$ над 10 *г* скелетного Ni при 100—150 *ат* образуется с выходом 32,5% 5-этилпирролидон, т. кип. 133—134°/15 *мм*.

Л. Яновская

60481. Исследование нитрования. IX. Приготовление галоидоалкилнитратов взаимодействием олефинов в жидкой фазе с четырехокисью азота и галоидами. Бакман, Логан (Nitration studies. IX. Preparation of haloalkyl nitrates by liquid phase reaction of nitrogen tetroxide and halogens with alkenes. Bachman G. Bryant, Logan Ted J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1467—1469 (англ.)

Газообразные олефины со смесью Br_2 и N_2O_4 образуют β-бромалкилнитраты в смеси с алкилендибромидами. При замене Br_2 на J_2 получаются исключительно β-йодалкилнитраты, а при замене Br_2 на Cl_2 только дихлориды. Предложен ионный механизм. Пропилен медленно пропускают в смесь 1 моля Br_2 и 0,5 моля N_2O_4 при 0°, через 45 мин. промывают водой и перегонкой получают 157 *г* 1,2-дибромпропана (I), т. кип. 77°/96 *мм*, $n^{20}D$ 1,5182, и 27,4 *г* 1-бром-2-пропилнитрата (II), т. кип. 108°/97 *мм*, $n^{20}D$ 1,4695. Пропусканием этилена при 0° в смесь 0,2 моля J_2, 0,2 моля N_2O_4 и 200 *мл* $CHCl_3$ и отмывкой органич. слоя 2 н. $Na_2S_2O_3$ получают 19,5 *г* 2-йодэтилнитрата, т. кип. 33°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5375. II получен перемешиванием (12 час., 25°) I с $AgNO_3$, выход 75%. При проведении р-ции в циклогексане выход II повышается до 44,6% (на N_2O_4). Получены также (даны в-во, выход на N_2O_4 в %, Br_2/N_2O_4 в молях, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $CH_2ONO_2CH_2Br$, 23,9, 0,744, 90/48, 1,4786, 1,807; $CH_3CH_2CHONO_2CH_2Br$, 24,6, 0,744, 83,5/18, 1,4697, 1,539; $CH_3CHONO_2CHBrCH_3$, 25,8, 0,744, 93,5/34, 1,4692, 1,531; $(CH_3)_2CONO_2CH_2Br$, 15,2, 0,744, 79,5/18, 1,4690, 1,547; $CH_3CHONO_2CH_2J$, 90, 0,5, 37/0,5, 1,5180, 1,926. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 34295.

Л. Котляревский

60482. Синтетические обезболивающие вещества. XII. Сложные эфиры третичных γ-диалкиламинопропанолов и γ-диалкиламинобутанолов. Назаров И. Н., Кругликова Р. И., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 346—354

В поисках новых анестезирующих в-в синтезирован ряд сложных эфиров третичных γ-диалкиламинопропанолов и γ-диалкиламинобутанолов. Присоединением вторичных аминов к $CH_2{=}CHCOOCH_3$ (I) и $CH_3CH{=}CHCOOC_2H_5$ (II) получены β-диалкиламинопропионовые и β-диалкиламиномасляные эфиры. Взаимодействием этих эфиров с RMgX синтезированы γ-диалкиламиноспирты вида $R'_2NCH_2CH_2C(OH)R_2$ (III) и $R'_2NCH(CH_3)CH_2(OH)R_2$ (IV). Увеличение радикала R снижает выход III в р-ции RMgX с $(CH_3)_2NCH_2CH_2COOCH_3$ (V) и повышает выход аминокетонов $(CH_3)_2NCH_2CH_2COR$ (VI). III и IV ацилировались C_6H_5COCl и $C_6H_5OCH_2COCl$; хлоргидраты полученных бензоатов и феноксиацетатов испытаны на поверхностную анестезию. Увеличение радикалов при третичном C приводит вначале к усилению анестезирующего эффекта, а затем — к резкому его снижению (оптимальный случай $R = C_3H_7$ или C_4H_9). С возрастанием активности усиливается раздражающее действие; токсичность равномерно возрастает с увеличением радикалов при третичном C. $C_5H_{10}NCH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2OCOC_6H_5 \cdot HCl$ по активности близок к дикаину. 1 *кг* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ гидрируют над 40 *г* Ni (125—130°, 110 *ат*), $CH_3CH(OH)CH_2COOC_2H_5$ обрабатывают $(CH_3CO)_2O$ при 0°, от смеси отгоняют в вакууме CH_3COOH, прибавляют безводн. CH_3COOK и отгоняют II. После очистки выход II, считая на $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, 43%, 100 *г* I насыщают 62 *г* $(CH_3)_2NH$. Через 24 часа (~20°) выделяют 90% V,

т. кип. 152—154°. Так же получают $(CH_3)_2NCH(CH_3)$-$CH_2COOC_2H_5$ (**VII**), выход 93%, т. кип. 85—87°/27 *мм.* Из 86 *г* **I** и 90 *г* $(C_2H_5)_2NH$ (48 час., 20°) получено 80% $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2COOCH_3$ (**VIII**), т. кип. 177—181°, из 50 *г* **II** и 45 *г* пиперидина (6 суток, ~ 20°) — 75% $C_5H_{10}NCH(CH_3)CH_2COOC_2H_5$ (**IX**), т. кип. 120—122°/18 *мм.* К 0,45 моля CH_3MgJ в эфире прибавляют 0,15 моля **V** при 5—6°, перемешивают 3 часа при ~20° и 3 часа при 40°, разлагают р-ром NH_4Cl, выход **III** [R = R′ = = CH_3 (**IIIa**)], 55%, т. кип. 55—57,5°/16 *мм*, $n^{19}D$ 1,4305, d_4^{19} 0,8439; пикрат, т. пл. 133—134° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 135—138° (безводн. сп.). К 0,08 моля C_6H_5COCl в 10 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,033 моля **IIIa** в 5 *мл* C_6H_6 при 0°. Через 2 часа (~ 20°) отделяют HCl-соль бензоата **IIIa**, выход 96%, т. пл. 166,5—168° (из CH_3COCH_3 + сп.). Из 8,5 *г* HCl-соли р-ром поташа выделяют 5 *г* свободного бензоата, т. кип. 116—117°/3 *мм.* Из C_2H_5MgBr и 20 *г* **V** получены **III**, R = C_2H_5, R′ = CH_3 (**IIIб**), и **VI**, R = C_2H_5. **IIIб**, выход 35%, т. кип. 71—73°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4431, d_4^{20} 0,8578; хлоргидрат, т. пл. 159—160°; HCl-соль бензоата, выход (неочищ.) ~ 100%; т. пл. 140—141° (из CH_3COCH_3); бензоат **IIIб**, т. кип. 136—137°/4 *мм*, $n^{19}D$ 1,5010. 0,03 моля $C_6H_5OCH_2COCl$ и 0,02 моля **IIIб** в 10 *мл* C_6H_6 (5 час., ~20°) дали 87% HCl-соли феноксиацетата **IIIб**, т. пл. 155—156° (из сп. + ацетон). **VI**, R = C_2H_5, выход 21%, т. кип. 63—67°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4340; пикрат, т. пл. 119—121° (из сп.). К 0,45 моля C_3H_7MgBr в эфире прибавляют 0,19 моля **V** (0°), кипятят 5 час., разлагают разб. HCl, выделяют **VI**, R = C_3H_7 (26%, т. кип. 69—71°/7 *мм*, $n^{19}D$ 1,4308, d_4^{19} 0,8600), и **III**, R = C_3H_7, R′ = CH_3, выход 26%, т. кип. 83—84°/4 *мм*, $n^{19}D$ 1,4450, d_4^{19} 0,8533; пикрат, т. пл. 99—100,5°, HCl-соль бензоата, выход (неочищ.) 87%, т. пл. 153,5—154,5° (из ацетона). 0,45 моля C_4H_9MgBr и 0,15 моля **V** дали 35,5% **VI**, R = C_4H_9 (т. кип. 91—92°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4290, d_4^{20} 0,8247; пикрат, т. пл. 77—78,5°), и 21,3% **III**, R = C_4H_9, R′ = CH_3, т. кип. 119—120°/11 *мм*, $n^{17}D$ 1,4490, d_4^{17} 0,8528. HCl-соль бензоата, выход 93%, т. пл. 113—114,5° (из ацетона). Из 0,5 моля *изо*-$C_5H_{11}MgBr$ в 0,2 моля **V** получают 61% **VI**, R = *изо*-C_5H_{11} (т. кип. 78—80°/3 *мм*, $n^{19}D$ 1,4360, d_4^{19} 0,8561), и 9,6% **III**, R = *изо*-C_5H_{11}, R′ = CH_3, т. кип. 107—111°/3 *мм*, $n^{17}D$ 1,4490 d_4^{17} 0,8480; HCl-соль бензоата, выход 54%, т. пл. 130—131,5° (осаждение из сп. эфиром). Из 0,5 моля CH_3MgJ и 0,19 моля **VIII** получено 57% **III**, R = CH_3, R′ = C_2H_5, т. кип. 73,5—74,5°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4266, d_4^{20} 0,8457; хлоргидрат, т. пл. 103—105° (из ацетона). HCl-соль бензоата, выход 97%, т. пл. 150—151° (из ацетона); бензоат, т. кип. 133—135°/5 *мм.* 0,3 моля CH_3MgJ и 0,1 моля **VII** дают **IV**, R = R′ = CH_3, 69%, т. кип. 70—72°/21 *мм*, $n^{23}D$ 1,4266, d_4^{23} 0,8387; пикрат, т. пл. 127—129° (из сп.); HCl-соль бензоата, выход 79,5%, т. пл. 140—141,5° (осаждение из сп. эфиром). HCl-соль феноксиацетата, выход 78%, т. пл. 137—138° (из ацетона). 0,3 моля C_2H_5MgBr и 0,1 моля **VII** дают 40% **IV**, R = C_2H_5, R′ = CH_3, т. кип. 68—70°/4 *мм*, $n^{24}D$ 1,4390, d_4^{24} 0,8447; пикрат, т. пл. 117—119° (из сп.). HCl-соль бензоата (получена в р-ре C_6H_6, р-ритель отогнан, остаток обработан эфиром), выход 64,5%, т. пл. 122—123° (осаждение из сп. эфиром). К 0,5 моля CH_3MgBr (но не CH_3MgJ) в эфире прибавляют при ~—40° 0,16 моля **IX**, выход **IV**, R = CH_3, R'_2N = $C_5H_{10}N$, 42%, т. кип. 77—79°/3 *мм*, $n^{19}D$ 1,4605; хлоргидрат, т. пл. 169—171° (из ацетона). HCl-соль бензоата, выход 90%, т. пл. 178—179° (из сп. + ацетон, 1 : 5). HCl-соль феноксиацетата, выход 40%, т. пл. 125—126,5° (из ацетона). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 19191.

Е. Караулова

60483. Окиси аминов. I. Получение 1,4-пентадиена, 3-фенилпропена и 3-фенилциклогексена пиролизом окисей аминов. Коп, Бамгарднер (Amine oxides. I. 1,4-pentadiene, 3-phenylpropene and 3-phenylcyclohexene by amine oxide pyrolysis. Cope Arthur C., Bumgardner Carl L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 960—964 (англ.)

При пиролизе окисей пентен-5-илдиметиламина (**I**), 3-фенилпропилдиметиламина (**II**), *транс*-2-фенилциклогексилдиметиламина (**III**) и *цис*-2-фенилциклогексилдиметиламина (**IV**) происходит *цис*-элиминирование N,N-диметилгидроксиламина (**V**) и соответственно образуются пентадиен-1,4 (**VI**), 3-фенилпропен (**VII**), 1-фенилциклогексен (**VIII**) и 3-фенилциклогексен (**IX**). Расщепление **II** по Гофману исчерпывающим метилированием приводит к *транс*-1-фенилпропену (**X**). Анализ продуктов р-ций проводят на основе парофазной хроматографии и спектров поглощения; **IV** получен из *цис*-2-фенилциклогексиламина (**XI**) исчерпывающим метилированием с последующим восстановлением йодметилата **IV** р-цией с $LiAlH_4$; этот метод отличается повышенной стереоспецифичностью. 2,72 *г* **I** перемешивают 18,5 часа с 5,44 *г* 30%-ной H_2O_2, а затем 5 мин. с 0,05 *г* Pt-черни, фильтрат упаривают при 40—50°/10—15 *мм*, остаток нагревают 85 мин. (25—148°/57 *мм*), из дистиллата гептаном извлекают 61% **VI**, т. кип. 23—25°, $n^{20}D$ 1,3876; тетрабромид, т. пл. 85,2—86,4° (все т-ры плавления исправлены). Упариванием подкисленной HCl водн. части дистиллата получают 82% хлоргидрата **V**, т. пл. 100,3—105,6°. Р-р 3-фенилпропанола в пиридине с *n*-толуолсульфохлоридом (7—12°) дает тозилат, который при стоянии с избытком диметиламина образует 86% **II**, т. кип. 95—96°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4961. 10 *г* **II** перемешивают 22 часа с 14 *г* 30%-ной H_2O_2 и затем 36 час. Pt-чернью, фильтрат упаривают (40—45°/15—0,45 *мм*, 66 час.) и полученную окись **II** пиролизуют (36—160°/9 *мм*, 2 часа) в токе азота, получают **VII**, выход 91%, т. кип. 72,5—73,5°/45 *мм*, $n^{25}D$ 1,5071. 9,1 *г* йодметилата **II** (получен смешением **II** с избытком CH_3J в эфире) в 100 *мл* воды и 25 *мл* CH_3OH пропускают через 150 *мл* ионообменника IRA-400 и промывают 200 *мл* H_2O — CH_3OH (1 : 1) и 200 *мл* воды, элюат упаривают при 40—60°/12 *мм* и разлагают нагреванием (75—120°/0,4—0,9 *мм*, 1 час), эфиром извлекают 96% в-ва, содержащего по парофазной хроматографии 94% **X**, т. кип. 92°/44 *мм*, $n^{25}D$ 1,5475; 5% его *цис*-изомера и 1% **VII.** Аналогично полученная окись **III** пиролизована при 70—140°/3—10 *мм*, выделено 96% смеси, состоящей на 85—88% из **VIII** и 15—12% из **IX.** Смесь 3,46 *г* **XI**, 100 *мл* CH_3OH, 5 *г* $NaHCO_3$ и 39 *мл* CH_3J кипятят 46 час., после упаривания получают 62% йодметилата *цис*-2-фенилциклогексилтриметиламина, т. пл. 215—216° (из абс. сп.), 4,2 *г* которого кипячением с 2,5 *г* $LiAlH_4$ в 125 *мл* тетрагидрофурана 72 часа и последующим разложением 10 *мл* воды дают 78% **IV**, т. кип. 85—89°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5346—1,5354. При пиролизе (97—170°/0,85—0,2 *мм*, 40 мин.) 1,49 *г* **IV** из дистиллата эфиром извлекают 72% смеси **VIII** и **IX**, т. кип. 78°/2,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5432—1,5472, содержащей 98% **IX.** Приведены УФ-спектры **VI, VII, XI** и **X** и ИК-спектры **IV, VII** и *цис*-**X.**

И. Котляревский

60484. Окиси аминов. II. Превращение в N,N-диалкилгидроксиламины. Коп, Ли Хиок-хуан (Amine oxides. II. Conversion to N,N-dialkylhydroxylamines. Cope Arthur C., Lee Hiok-huang), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 964—965 (англ.)

Высшие симметричные триалкиламины с трудом окисляются H_2O_2 (см. пред. реф.), но легко окисляются надуксусной к-той (**I**) в R_3NO (**II**). Окисление контролируют йодометрич. титрованием остаточной **I.** При пиролизе **II** получают симметричные N,N-диалкилгидроксиламины R_2NOH (**III**) и соответствующие 1-олефины. К 0,0065 моля три-*н*-амиламина (**IV**) при 0—5° прибавляют 3 *мл* 40%-ной **I**, через 4 часа (20°)

разбавляют до 10 *мл* CH_3COOH, подщелачивают, эфиром извлекают окись **IV**, выход 93%; пикрат, т. пл. 57,8—58,8° (из водн. сп.). Аналогично получены **II** (даны R, выход в %, т. пл. пикрата из водн. сп.): *н*-C_4H_9, 95, 110,5—111°; *н*-C_5H_{11}, 99, 61,6—63; *изо*-C_5H_{11}, 93, 99—100°; *н*-C_6H_{13}, 84, 51—52° (из хлф.); *н*-C_7H_{15}, 84, 48,2—48,8°; и окислением H_2O_2; C_2H_5, 77, 165; *н*-C_3H_7, 93, 128—129. Окись **IV** (из 0,101 моля **IV**) перегоняют при 120—160°/20—4 *мм*, из дистиллата получают 75% неочищ. N,N-ди-*н*-амилгидроксиламина, т. пл. 57—58° (из водн. CH_3OH), кислый оксалат, т. пл. 134—134,8° (из абс. сп.-эф.), и 65% пентена-1, т. кип. 28,5—29°, $n^{25}D$ 1,3675. Аналогично получены **III** (даны R, выход алкена в %, выход в **III** %, т. пл. в °C, т. пл. кислого оксалата **III** в °C): C_2H_5, —, 69, т. кип. 57°/25 *мм*, —, *н*-C_3H_7, —, 84, 27—28 (т. кип. 85—86°/40 *мм*), 139—140; *н*-C_4H_9, —, 79, 52—53, 144—145°; *изо*-C_5H_{11}, 53, 42, 34—35 (из водн. сп.), 168—170; *н*-C_6H_{13}, 64, 70, 69—70 (из водн. сп.), 134,5—135,5 (из сп.); *н*-C_7H_{15}, 76, 72,8—73,8, 137.

И. Котляревский

60485. Синтез α-кето-δ-аминовалериановой кислоты. Махолан (Synthesa kyseliny α-oxo-δ-aminovalerové. Macholán Lumír), Chem. listy, 1956, **50**, № 11, 1818—1821 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 479—483 (нем.; рез. русск.)

α-Кето-δ-аминовалериановая к-та (**I**), являющаяся промежуточным продуктом при ферментативном окислительном дезаминировании орнитина и пролина, получена гидролизом α-кето-δ-фталимидовалериановой к-ты (**II**) (РЖХим, 1956, 50693), с одной стороны (2-часовое кипячение с 37%-ной HCl и выделение **I** в виде хлоргидрата 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ), т. пл. 223° (из 2 н. HCl)) с другой стороны — гидразинолизом этилентиокеталя **II** (**III**). 2 *г* **II** перемешивают (1 час, −5°) с 1,8 *г* этандитиола в диоксане и конц. HCl (по 20 *мл*) и оставляют на 24 часа при 10—15°, выход **III** 66%, т. пл. 157—158° (из сп.). Смесь 4 *г* **III**, 40 *мл* спирта, 1,1 *г* $NaHCO_3$, 60 *мл* воды и 8 *мл* 50%-ного $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ нагревают 2 часа при 100°, упаривают, из остатка HCl-к-той извлекают в-во, из которого после удаления гидразида фталевой к-ты и упаривания извлекают 120 *мл* кипящего спирта хлоргидрат этилентиокеталя **I**, т. пл. 165—167° (сп.-эф.). Из водн. р-ра $NaHCO_3$ осаждают свободную к-ту, т. пл. 262—263°, осаждают из водн. р-ра спиртом; бромгидрат, т. пл. 149—150° (из сп.-эф.). Хлоргидрат **I**, т. пл. 95—160° (разл.), получают из хлоргидрата этилентиокеталя **I** 2,5-часовым нагреванием с $HgCl_2$ и $CdCO_3$ до 95°; бромгидрат, сильно гигроскопич.,— таким же способом из бромгидрата тиокеталя **I**; хлоргидрат-ДНФГ **I**, т. пл. 223°,— действием динитрофенилгидразина в 2 н. HCl; из него действием анилина — ДНФГ **I**, т. пл. 211—212°; бромгидрат ДНФГ **I**, т. пл. 228—229° (из 1 н. HBr).

Jan Kovář

60486. Реакции между гидразином, тиоциановой кислотой и кетосоединениями. III. Тиоцианат гидразиния и бутанон-2. Суннер (Reactions between hydrazine, thiocyanic acid and oxo-compounds. III. Hydrazinium thiocyanate and 2-butanone. Sunner S.), Svensk. kem. tidskr., 1955, **67**, № 8, 361—364 (англ.)

Обсуждаются механизм р-ции тиоцианата гидразиния (**I**) с бутаноном-2 (**II**) и строение образующегося из них соединения общей ф-лы $C_{10}H_{18}N_4S_2$ (**III**). **III** медленно выпадает при ~20° из смеси водн. р-ра **I** с эквимолекулярным кол-вом **II** и быстро выделяется при добавлении **II** к подкисленному р-ру **I**, выход **III** ~20%, т. пл. 180—190° (разл.). При нагревании водн. смеси **I** и **II** выпавший вначале **III** растворяется и из р-ра осаждается тиосемикарбазон **II** (**IV**). Образование **III** и **IV** происходит независимо, так как при гидролизе **III** удается выделить **IV** с меньшим выходом, чем он получается в р-ции **I** с **II**; **III** образуется также из азина **II** и HSCN. Несмотря на аналогию в составе и способах получения с бициклич. продуктом р-ции **I** и CH_3CHO (Sunner S., Svensk. kem. tidskr., 1952, **64**, 121), **III** отличается от него структурно, что показывает разница в УФ-спектрах. **III**, по-видимому, аналогичен соединению $C_8H_{14}N_4S_2$ (**V**), образующемуся при стоянии смеси ацетона с водн. р-ром **I**, подкисленным HCl до pH 3. **V** — мелкокристаллич. в-во, т. пл. 157° (разл.), выпадает вместе с тиосемикарбазоном ацетона, выход 2 *г* из 0,25 моля ацетона.

Г. Крупина

60487. Образование циклопропана из метилена и этилена. Фрей (Formation of cyclopropane from methylene and ethylene. Frey H. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1259—1260 (англ.)

Установлено, что облучение смеси кетена (**I**) и этилена (**II**) (1 : 7,5) Hg-лампой приводит к циклопропану (**III**), образующемуся при атаке метилена (**IV**) на двойную связь **II**. **IV**, образующийся с 25%-ным выходом при фотохим. распаде **I**, в избранных эксперим. условиях реагирует быстрее с **II**, чем с **I**, и поэтому р-ция идет преимущественно в одном направлении. Продукты р-ции разделялись с помощью парофазной хроматографии и идентифицировались масс-спектрометрически. Выход **III** возрастает с увеличением давления и свыше 3000 *мм* асимптотически приближается к 60%.

Л. Хейфиц

60488. Синтезы хризантемдикарбоновой кислоты. Иноуэ (第二菊酸の合成・井上雄三), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1955, **9**, № 8, 49—52 (японск.)

Обзор. Библ. 12 назв.

60489. Равновесие при реакции изомеризации циклических углеводородов. VI. Изомеризация стереоизомерных 1,2-, 1,3-, 1,4-диметилциклогексанов в присутствии серной кислоты. Шюрдоглу, Верслёйс-Эврар, Деко (Equilibre d'isomérisation des hydrocarbures cyclaniques. VI. Isomérisation par l'acide sulfurique des 1,2-; 1,3- et 1,4-diméthylcyclohexanes stéréoisomères. Chiurdoglu G., Versluys-Evrard J., M-me, Decot J.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, **66**, № 3-4, 192—199 (франц.)

Исследована изомеризация стереоизомерных 1,2-диметилциклогексанов (**I**), 1,3-диметилциклогексанов (**II**), 1,4-диметилциклогексанов (**III**) и *н*-пропилциклопентана (**IV**) в присутствии 98,5%-ной H_2SO_4 в атмосфере N_2 (1100 час., 40°). *Цис*- и *транс*-**I**, *цис*- и *транс*-**II**, *цис*- и *транс*-**III** образуют каждый при этом одну и ту же смесь, состоящую из 7% 1,1-диметилциклогексана (**V**), 2% *цис*-**I**, 8% *транс*-**I**, 45% *цис*-**II**, 5% *транс*-**II**, 3% *цис*-**III** и 30% *транс*-**III** (состав установлен по ИК-спектру), что согласуется с термодинамич. данными. Эта смесь очень похожа на ту, которая получается при изомеризации **I** — **III** в присутствии $AlCl_3$ (см. сообщение V, РЖХим, 1954, 39175). **IV** при действии H_2SO_4 (1200 час.) частично изомеризуется в *цис*-**II**, *транс*-**III** и **V**, что не согласуется с термодинамич. данными. На основании этого авторы полагают, что расширение цикла под влиянием H_2SO_4 проходит труднее, чем изомеризация **I** — **III**. Приведены кривые ИК-спектров *цис*- и *транс*- **I** — **III** и **IV**.

В. Дашунин

60490. α-Кетоокиси и их превращения. Сообщение 6. α-Кетоокиси циклических кетонов. Назаров И. Н., Ахрем А. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 11, 1383—1389

Изучено окисление щел. H_2O_2 простейших α,β-непредельных циклич. кетонов до соответствующих α-окисей и осуществлен гидролиз последних в циклич. α,β-кетогликоли. При окислении 1-метил-Δ^1-циклопентенона щел. H_2O_2 в р-ре CH_3OH при −8° получена 1,2-окись

(выход ~40%, т. кип. 56,5—57°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4537, d_4^{20} 1,0902), при гидролизе которой 3%-ной HCl (12 час. при 20°, 3 мин. при 100°) выделено немного в-ва, представляющего, по-видимому, 3-метилциклопентандион-1,2, т. пл. 104—105° (из сп.). 1,3-диметил-Δ^1-циклопентенон-5 (100 *г*) при аналогичном окислении дает соответствующую 1,2-окись (**I**), выход 20 *г*, т. кип. 51°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4445, d_4^{20} 1,0211, которая при нагревании в запаянной ампуле с водой (10 час. при 155—160°) превращается в 1,3-диметилциклопентанон-5-диол-1,2 (**II**) (по-видимому, смесь *цис-транс*-изомеров), т. кип. 124—124,5°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4848, d_4^{20} 1,1546. При гидролизе **I** разб. HCl (10 суток при 20°, 2 часа при 100°) наряду с **II** выделено немного дикетона (3,4-диметилциклопентандион-1,2 или 2,4-диметилциклопентандион-1,3), т. кип. 66°/1 *мм*, т. пл. 84—87°, $n^{18}D$ 1,4930, который при стоянии на воздухе разжижается. При окислении 50 *г* 1,3-диметилциклопентенона-5 наряду с 3,4-окисью [выход 15 *г*, т. кип. 59,5—60°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4568, d_4^{20} 0,9951; семикарбазон (СК), т. пл. 173—174° (разл.)] выделено ~4 *г* 1,3-диметил-3,4-оксидоциклопентанон-5-ола-4, т. кип. 110—112°/7 *мм*, т. пл. 68° (из эф.-петр. эф.), $n^{17}D$ 1,4662. Из Δ^1-циклогексенона с 50%-ным выходом получена 1,2-окись [т. кип. 43,5°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4720, d_4^{20} 1,1313; СК, т. пл. 183—185° (разл.)], при гидролизе которой водой на холоду образуется кристаллогидрат соответствующего α-кетогликоля, т. пл. 115°; сублимация последнего при 96—97°/1,5 *мм* приводит к безводн. циклогексанон-3-диолу-1,2, по-видимому, *транс*-конфигурации, т. пл. 87° (из эф.-петр. эф.). При окислении 2-метил-Δ^1-циклогексенона с выходом 80% образуется 1,2-окись [т. кип. 80,5—81°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4629, d_4^{20} 1,0753; СК, т. пл. 120—124° (разл.)], которая при гидролизе разб. HCl (15 мин. при 90°) дает 2-метилциклогексанон-3-диол-1,2, т. кип. 102°/2,5 *мм*, $n^{17}D$ 1,4920. А. Ахрем

60491. Ацетали кетенов. XXXIV. Ацетали тетра- и пентаметиленкетена. Мак-Элвейн, Старн (Ketene acetals. XXXIV. Tetra- and pentamethylene ketene acetals. McElvain S. M., Starn R. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 4571—4577 (англ.)

Ацетали тетра-(**Iа**) и пентаметиленкетена (**Iб**) получены по схеме: $CH_2(CH_2)_nCO \rightarrow CH_2(CH_2)_nC(OH)CN$ (**IIа, IIб**) $\rightarrow CH_2(CH_2)_nC(OCOCH_3)CN$ (**IIIа, IIIб**) $\rightarrow CH_2(CH_2)_{n-1}CH=CCN$ (**IVа, IVб**) $\rightarrow CH_2(CH_2)_nCHCN$ (**Vа, Vб**) $\rightarrow (CH_2(CH_2)_nCHC(=NH_2Cl)OCH_3$ (**VIа, VIб**) $\rightarrow CH_2(CH_2)_nCHC(OCH_3)_3$ (**VIIа, VIIб**) $\rightarrow CH_2(CH_2)_nC=C(OCH_3)_2$ (**Iа, Iб**) (здесь и всюду: **а** $n=3$, **б** $n=4$). Удовлетворительные выходы на последней стадии достигаются только в присутствии возогнанного $Al[OC(CH_3)_3]_3$ (**VIII**). При применении невозогнанного **VIII**, содержащего, по-видимому, примесь Al_2O_3, выходы **Iа, Iб** снижаются и р-ция направляется в сторону образования эфиров $CH_2(CH_2)_nCHCOOR$ (**IXа, IXб**, $R=CH_3$; **Xа, Xб**, $R=C(CH_3)_3$; **XIа, XIб**, $R=CH_2CH_2OCH_3$). Ортоэфиры $CH_2(CH_2)_nCHCOCH_2CH_2O\text{-}OCH_3$ (**XIIа, XIIб**) не удается превратить в бициклич. ацетали $CH_2(CH_2)_nC=COCH_2CH_2O$ (**XIIIа, XIIIб**); выход их не превышает 5%. Изучены некоторые р-ции **Iа, Iб**. К 5,25 моля 95%-ного $(CH_3CO)_2O$ и 20 *мл* CH_3COCl при кипячении добавляют за 70 мин. 4,1 моля **IIа** (получен из циклопентанона), кипятят еще 15 мин., перегонкой выделяют **IIIа**, выход 91%, т. кип. 101—102°/8 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4458; в остатке найден N-ацетил-1-ацетоксициклопентанкарбоксамид, т. пл. 108,5—110° (из петр. эф.). Аналогично из **IIб** получен **IIIб**, выход 63—70%, т. кип. 117—118°/13 *мм*, т. пл. 47—49°. 1,11 моля **IIIб** вводят за 3 часа в реакционную трубку при 480—500°, продукт р-ции нейтрализуют 61 *г* KOH в 100 *мл* воды, извлекают эфиром **IVб**, выход 88%, т. кип. 74—76°/12 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4791. Аналогично **IIIа** превращают в **IVа**, выход 93—96%, т. кип. 53—54°/11 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4701. Кроме того, **IVб** получен с выходом 90% дегидратацией 0,168 моля **IIб** в присутствии 27 *мл* пиридина и 0,18 моля $SOCl_2$ (4 часа). 1,08 моля **IVа** в 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 100 *мл* эфира гидрируют над 1,25 *г* $Pd/SrCO_3$ (давл. H_2, 1—3 *ат*, охлаждение струей воздуха, т-ра не больше 45—50°), фильтрат промывают р-ром K_2CO_3 получают **Vа**, выход 98%, т. кип. 43—44°/7 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4409. Аналогично 1,96 моля **IVб** гидрируют в **Vб** [4,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 210 *мл* эфира и 13,5 *г* катализатора], выход 93%, т. кип 69—70°/12 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4493. Сухой HCl (2,64 моля) пропускают при охлаждении в 1,5 моля **Vб** в 76 *мл* безводн. CH_3OH и 450 *мл* эфира, охлаждают льдом еще 6 час. (периодически встряхивая), оставляют на две недели в холодильнике, добавляют 300 *мл* эфира, через 2 дня получают **VIб** с колич. выходом. Аналогично получают **VIа**, выход 97%. **VIб** при пиролизе дает амид (**XIVб**) циклогексанкарбоновой к-ты (**XVб**), т. пл. 186—187,5° (из сп.), **VIа** — амид (**XIVа**) циклопентанкарбоновой к-ты (**XVа**), т. пл. 176—177° (из ацетона). Гидролиз **VIб** и **VIа** приводит к **IXб**, т. кип. 54,5°/7 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4412, и соответственно **IXа**, т. кип. 38—39°/7 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4338. **VIа** превращен по методике (см. РЖХим, 1954, 46273, 46274) в **VIIа** (на 1 моль **VIа** берут 4 моля CH_3OH), выход 76—84%, т. кип. 64°/7 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4336; кроме **VIIа**, образуется 7—8% **IXа** и 4—5% **XIVа**. 0,675 моля **VIб** и 164 *мл* абс. CH_3OH перемешивают 15 мин., добавляют 600 *мл* петр. эфира, перемешивают 6 дней, фильтруют, отгоняют р-ритель, отделяют образовавшийся **XIVб**, из фильтрата выделяют **VIIб**, выход 58%, т. кип. 87—88°/13 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4432. При нагревании **VIIб** с NH_2NH_2 в подкисленном водн. CH_3OH образуется гидразид **XVб**, т. пл. 156—156,5° (из бзл.-петр. эф.). Смешивают 0,5 моля **VIа** и 1 моль $(CH_2OH)_2$, через 10 мин. добавляют 300 *мл* петр. эфира, перемешивают еще 44 часа, из фильтрата выделяют **XIIа**, выход 58%, т. кип. 81—82,5°/7 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4545, и $[CH_2(CH_2)_3CHCOCH_2CH_2OOCH_2]_2$, выход 13%, т. кип. 152—155°/0,2 *мм*, т. пл. 31,5—33°. Аналогично из **VIб** и $(CH_2OH)_2$ (1 : 3) получают **XIIб**, выход 57%, т. кип. 100—101°/17 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4606, и $[CH_2(CH_2)_4CHCOCH_2CH_2OOCH_2]_2$, выход 13%, т. кип. 166—169°/0,2 *мм*, т. пл. 52—55°. Возогнанный **VIII** и **VIIа** (по 0,279 моля) перемешивают при 175—190°, отбирая *трет*-C_4H_9OH (**XVI**) (98%) и (в атмосфере N_2) **Iа** (фракции 65—70,8°/19 *мм* и 70,8—71,4°/19 *мм*; первую из них оставляют на ~12 час. в 25 *мл* эфира над 0,9 *г* $LiAlH_4$ и затем перегоняют). **Iа** очищают перегонкой в атмосфере N_2, выход 64%, т. кип. 68°/18 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4541, d_4^{25} 0,9571; наряду с **Iа** образуются 11% **IXа** и 6% **Xа**. Аналогично нагреванием **VIIб** и возогнанного **VIII** (по 0,314 моля) при 180—185° получают **Iб**, выход 58%, т. кип. 83°/19 *мм*, $n^{25}{}_D$ 1,4592, $d^{25}{}_D$ 0,9475, кроме **Iб** и **XVI** (79%) (содержащего < 2% метил-*трет*-бутилового эфира), найдены **IXб** (13%) и **Xб** (10%), а также CH_3OCH_3 (18%). При нагревании **XIIа** с возогнанным **VIII** образуются: 23% **XVI**, 36% **IXа**, 42% **Xа**,

т. кип. 68,5—71,5°/10 *мм*, n^{25}_D 1,4304, 5% **XIIIа** и 4% **XIа**, т. кип. 43—44°/0,04 *мм*, n^{25}_D 1,4430 (неочищ.). **XIIIа** при бромировании дает $CH_2(CH_2)_3CBrCOOH_2CH_2Br$, т. кип. 75—76°/0,04 *мм*, n^{25}_D 1,5150. **XIа** с NH_2NH_2 дает гидразид **XVа**, т. пл. 118—118,5° (из бзл.-петр. эф.). Из **XIIб** образуются: 20% **XVI**, 38% **IXб**, 36% **Xб**, т. кип. 82—85,5°/9 *мм*, n^{25}_D 1,4370, 2% **XIIIб** и 2% **XIб**, т. кип. 51—52°/0,04 *мм*, n^{25}_D 1,4469. При бромировании **Iа**, **Iб** образуются **IXа**, **IXб**, $CH_2(CH_2)_nC$-$BrCOOCH_3$ (**XVIIа**, **XVIIб**) и $CH_2(CH_2)_{n-1}CHBrCBrCOO$-$CH_3$ (**XVIIIа**, **XVIIIб**), причем **Iа** (без р-рителя, 25—35°) дает 10% **IXа**, 73% **XVIIа**, т. кип. 81°/9 *мм*, n^{25}_D 1,4825, и 8% **XVIIIа**, т. кип. 44—46°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,5231 (неочищ.); в среде CCl_4 получают 3% **IXа**, 91% **XVIIа** и 2% **XVIIIа**. **Iб** (0—5°) дает 6% **IXб**, 85% **XVIIб**, т. кип. 115—116°/19 *мм*, n^{25}_D 1,4908, и **XVIIIб**. При дебромировании **XVIIIа** образуется $CH_2(CH_2)_2CH = CCOOCH_3$, т. пл. 113—116°. Кипячение **Iа**, **Iб** с 2,4-динитрофенилгидразином в присутствии $ZnCl_2$ (в диоксане, 5 мин.) приводит к образованию $CH_2(CH_2)_nCH[=NNHC_6H_3(NO_2)_2$-2,4]$OCH_3$ (**XIXа**, **XIXб**); выходы **XIXа** и **XIXб** 43 и 69%, т. пл. 213—214° и 194,5—195° (из бзл.), Из **Iа** и **Iб** и $(C_6H_5)_2CHBr$ (12,5 часа, 105 или 125°) получают $CH_2(CH_2)_nC(COOCH_3)CH(C_6H_5)_2$ (**XXа**, **XXб**), выход **XXа** 64%, т. пл. 64—64,5°, выход **XXб** 75%, т. пл. 77—77,5° (из *изо*-C_3H_7OH-воды). **Iа** при нагревании с C_6H_5COCl (225°, 3 часа) и последующем гидролизе превращается в фенилциклогексилкетон; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 200—200,5° (из хлф.-сп.). При действии O_2 на **Iа** образуется циклогексанон, $(CH_3)_2CO_3$ и полимер. Рассмотрены ИК-спектры **VIIа**, **VIIб**, **XIIа**, **XIIб** и $(CH_3)_2CHC(OCH_3)_3$. Сообщение XXXIII см. РЖХим, 1956, 22363. А. Файнзильберг

60492. Синтез компонентов папоротника и подобных соединений. III. Синтез С-ацильных производных димедона (гем-диметилгидрорезорцинола). Инагаки, Хисада, Огава, Норо, Осука. IV. Синтез ацилфилициновых кислот. Инагаки, Хисада, Огава, Норо, Исихара (メンマ有効成分とその類似構造化合物の合成.第3報. Dimedone のC-Acyl誘導體の合成.稲垣勳,久田末雄,小川宗治,野呂征男,大須賀敏明.第4報.フイリチン酸のアシル誘導體フイリチン酸ブタノン,アルバスピジン等の合成.稲垣勳,久田末雄.小川宗治,野呂征男,石原利克), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 11, 1256—1258, 1258—1260 (японск.; рез. англ.)

III. Синтезированы С-ацилдимедоны (I) одним из следующих методов: а) нагревание димедона (II) с ангидридом к-ты и безводн. Na-солью этой к-ты; б) по Фриделю — Крафтсу; в) перегруппировка О-ацильных производных II (III) в I при нагревании с безводн. Na-солями соответствующих к-т; г) по методу Спасова (Spassow A., Ber., 1937, **70**, 1926, 2381). Получены следующие I (перечисляются ацил, метод получения, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, т. пл. Cu-соли в °С (разл.), т. пл. моноанилида в °С): CH_3CO, (Dieckmann W., Ber., 1904, **37**, 3370), 127—128/14, 36, 245, 125—126; C_2H_5CO, в, 110—111/3, —, 220, 100; C_3H_7CO, а, 123—124/5, —, 200, 118,5; C_4H_9CO, б, 113—114/4, —, 181,5, 113; C_4H_9CO, а, 103—104/4, —, 220, 111,5; $C_5H_{11}CO$, 122—123/4, —, 163, 91; $C_6H_{13}CO$, в, 140—141, 5/3, —, 125—126 (без разл.), 49; C_6H_5CO, г, —, 116,5—118, 230, 143,5; $C_6H_5CH_2CO$, в, 160/1, 110—110,5, 191, 128; $C_6H_5CH=$ $=CHCO$ (Укита и др., J. Pharmac. Soc. Japan, 1950, **70**, 66), —, 97,5, 295—300, 161. I в отличие от III дают положительную р-цию с $FeCl_3$ и образуют с $Cu(CH_3COO)_2$ кристаллич. соли, не растворимые в воде и эфире. Моноанилид, полученный при конденсации с анилином, легко кристаллизуется и обладает четкой т-рой плавления.

IV. Филициновая к-та (I), т. пл. 210—212° (разл.), полученная по видоизмененному методу Робертсона (Robertson A., J. Chem. Soc., 1933, 1617), вступает в конденсацию с ангидридами к-т в присутствии $AlCl_3$, нитробензола и CS_2 и дает соответственно бутирилфилициновую к-ту (II), выход 28%, т. пл. 67—68°; бензолазо-**II**, т. пл. 137°; изовалероилфилициновую к-ту (**III**), т. пл. 80—84°; бензолазо-**III**, т. пл. 156—158°; гексаноилфилициновую к-ту (**IV**), т. пл. 50—51°; бензолазо-**IV**, т. пл. 108—109°. Взаимодействие **II**, **III**, **IV** с HCHO приводит соответственно к албаспидину (метилен-*бис*-(бутирилфилициновая к-та)), т. пл. 149,5—150°; метилен-*бис*-(изовалероилфилициновой к-те), т. пл. 121—122°; и метилен-*бис*-(гексаноилфилициновой к-те), т. пл. 131—132°. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 57462. Т. Италинская

60493. Исследования в области полного синтеза стероидного ядра. III. 3-кетоциклогексен-1-уксусная кислота и ее производные. Пануз, Санье (Recherches sur la synthèse totale du noyau stérolique. III. Acide céto-3 cyclohexène-1 acétique-1 et dérivés. Panouse Jacques J., Sannié Charles), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1272—1279 (франц.)

Описан метод синтеза (2-метил-3-кетоциклогексен-1-ил-1)-уксусной к-ты (I). Действием CH_3J в присутствии KOH на дигидрорезорцин (II) получен 2-метил-II (III). С целью защиты одной CO-группы III (прежде чем заменить другую CO-группу на остаток CH_2COOH) предпринятая попытка получить монокеталь **III** действием на **III** 2-метил-2-этил-1,3-диоксолана (**IV**) вместо ожидаемого продукта дала 1-изобутокси-2-метилциклогексен-1-он-3 (**V**). Р-цией Реформатского из **V**, $BrCH_2COOC_2H_5$ и Zn (95°) с последующим омылением Zn-комплекса 25%-ной H_2SO_4 получен этиловый эфир **I** (**VI**). Строение **VI** доказано омылением водно-спирт. NaOH и декарбоксилированием I в 1,2-диметилциклогексен-1-он-3. Аналогично из 1-изобутоксициклогексен-1-она-2 (**VII**) с $BrCH_2COOC_2H_5$ получена смесь этилового эфира (3-кетоциклогексен-1-ил-1)-уксусной к-ты (**VIII**), диэтилового эфира (3-карбоксиметилиденциклогексен-1-ил-1)-уксусной к-ты (**IX**) (ср. Cronyn M. W., Goodrich J. E., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3331) и исходного **VII**. Не удались также попытки получить кеталь **VI** (с целью восстановления **VI** в 2-метил-1-(2′-оксиэтил-1′)-циклогексен-1-он-3 (**X**)) действием на него ортомуравьиного эфира или получить циклич. кеталь **VI** действием **IV**, что авторы объясняют нестойкостью продуктов р-ции. Действием пирролидина (**XI**) в присутствии следов *n*-$CH_3C_6H_5SO_3H$ на **VI**, вместо ожидаемого 1-(пирролидинил-1)-2-метил-3-карбэтоксиметилиденциклогексена-1 (**XII**) получено в-во (**XIII**) состава $C_{19}H_{32}O_2N_2$, являющееся, по-видимому, продуктом присоединения 2 молекул **XI** к **VI**. В кислом водн. р-ре **XIII** легко переходит в **VI**. Попытки получить **XII** р-цией «*транс*-енаминирования» действием (пирролидинил-1)-циклогексена на **VI** привели к получению N-содержащего в-ва, очень быстро разлагающегося на воздухе на **VI** и **XI**. **X** удалось получить восстановлением семикарбазона **VI** $LiBH_4$ в тетрагидрофуране. Кипячением 5 час. р-ра 5,6 *г* **II** в 28 *мл* 10%-ного KOH с 8 *г* CH_3J в 10 *мл* ацетона получен **III**, выход (суммарный, не вошедший в р-цию **II**) 86%, т. пл. 206—210°. Из 0,05 молей **V** (РЖХим, 1954, 10590), $BrCH_2COOC_2H_5$ и Zn в р-ре C_6H_6-толуола (1 : 1) (95°) с последующим подкислением (—10°) 25%-ной H_2SO_4 и фракцио-

нированием выделено 3,4 *г* неочищ. **VI**, т. кип. 148—150°/11 *мм*, $n^{15,8}D$ 1,4849; фенилгидразон **VI**, т. пл. 80°; 2,4-динитрофенилгидразон **VI**, т. пл. 107—108°; семикарбазон **VI** (**XIV**), т. пл. 198—200°. Из 16,8 *г* **VII** (т. пл. 15°, т. кип. 77,5°/0,05 *мм*, $n^{16}D$ 1,4942) аналогично **VI** получены **VIII** (при —50° отделен исходный **VII**, **VIII** очищен хроматографированием на Al_2O_3), т. кип. 153—154°/9 *мм* и **IX**. Смесь 0,02 моля **XIV** в 1 *л* тетрагидрофурана, 0,1 моля KBH_4 и 0,12 моля KCl кипятили 6 час., разлагали водой и 20%-ной CH_3COOH. После отгонки р-рителей получали семикарбазон **X**, выход 4,9 *г*, т. пл. 215° (из сп.), омылением которого с последующим хроматографированием на Al_2O_3 в бензоле (вымывание $CHCl_3$) получен **X**; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 173—174°. Тозилат **X** (очень неустойчив, получен из семикарбазона **X** и *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине), т. пл. 180°. В. Антонов

60494. **Исследования в области полного синтеза стероидного ядра. IV. Ненасыщенные циклические аминокетоны. 1. Об N-дизамещенных 2-метил-1-(2′-аминоэтил-1′)-циклогексен-1-онах-3. Санье, Пануз** Recherches sur la synthèse totale du noyau stérolique. IV. Aminocétones cycliques insaturées. 1) Sur les méthyl-2 (amino-2 éthyl-1′)-1 cyclohexène-1 ones-3-N-disubstituées. Sannié Charles, Panouse Jacques J.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1279—1284 (франц.)

С целью синтеза трициклич. кетонов — промежуточных продуктов синтеза стероидов, получены третичные основания типа (I). I получены двумя способами:

CH_2CH_2R; CH_3; O — I
$=CHCH_2N^{+}H<$; CH_3; O^- — A
а R = N-пирролидил
б R = N-морфолил
в R = N-$(C_2H_5)_2$

а) Конденсацией этилового эфира (2-метил-3-кетоциклогексен-1-ил-1)-уксусной к-ты (**II**) с HCHO и соответственно с пирролидином (**III**), морфолином (**IV**) или диэтиламином (**V**). Действием на **I** CH_3J получены соответствующие четвертичные соли **Iа, б, в** (**VIа, б, в**). Строение **I** подтверждено спектральными данными, а также получением из **Iа** и **Iб** (действием KOH) соответственно N-метилпиперидина и N-метилморфолина и наряду с ними 1-этенил-2-метилциклогексен-1-она-3 (**VII**). б) Присоединением **III**, **IV** или **V** к **VII** в отсутствие катализаторов и р-рителя. Установлено, что при этой р-ции не образуется продукт присоединения 2 молекул амина к **VII** (**VIII**). Легкость протекания р-ции и отсутствие **VIII** авторы объясняют тем, что так как основность **I** ниже основности классич. оснований Манниха (вследствие наличия двойной связи сопряженной с C=O-группой), то поэтому таутомерная форма **I** (A), способная к обратному превращению в **VII**, присутствует в незначительном кол-ве и обратимая р-ция **VII** + **III** (или **IV**, **V**) ⇄ **I** идет лишь слева направо; р-ция **I** + **III** (или **IV**, **V**) ⇄ **VIII** идет лишь справа налево, так как основность **VIII** больше, чем основность **I**. Выход **I** зависит от строения амина. **Iа** образуется с почти 100%-ным выходом. В случае **Iв** часть исходного **VII** претерпевает самоконденсацию. При действии KOH на **VIа, б, в** также образуется **VII**. 20 *г* **II** смешивали с р-ром 6 *г* KOH в 120 *мл* воды и выдерживали 1 час при 0°, через 27 час. (0°—20°) **II** (2,55 *г*) извлекали эфиром; водн. р-р обрабатывали водн. нейтрализованным (pH 4,5) р-ром 6,4 *г* **III** и 7,7 *мл* 35%-ного водн. CH_2O. Через 20 дней (37°, pH 4,5) кипятили 30 мин. (pH 2,0), извлекали эфиром, обрабатывали NaOH и вновь извлекали смесью $CHCl_3$-эфир. Перегонкой остатка после отгонки р-рителей получали **Iа**, выход 52,7%, т. кип. 115—116°/0,4 *мм*, $n^{19}D$ 1,5193; пикрат (ПК) **Iа**, т. пл. 168°. К 15,7 *г* **VII** (содержащего 1% гидрохинона) добавляли 9,8 *г* безводн. **III**, перегонкой выделяли **Iа**, выход 83,8%, семикарбазон хлоргидрата (СКХГ) **Iа**, т. пл. 214°; 2,4-динитрофенилгидразон хлоргидрата (ФГХГ) **Iа**, т. пл. 256°. Йодметилат, полученный из **Iа**, выделен в двух формах: с т. пл. 150° и с т. пл. 162°. Из **II** и **IV** аналогичным способом получен **Iб**, т. кип. 140—143°/0,8 *мм*, $n^{18,8}D$ 1,5230. **Iб**, кроме того, получен кипячением смеси 27,2 *г* **VII** и 20,9 *г* **IV**, с выходом 88,8%; ПК **Iб**, т. пл. 171°; СКХГ **Iб**, т. пл. 210—212°; ФГХГ **Iб**, т. пл. 252°; йодметилат, т. пл. 190°. **Iв**, получен из **VII** (кипячение 24 часа), выход 64,8%, т. кип. 152—153°/12 *мм*, $n^{29,4}D$ 1,4988; ПК **Iв**, т. пл. 121—122°; СКХГ **Iв**, т. пл. 203—207°; ФГХГ **Iв**, т. пл. 240°; йодметилат имеет две модификации с т. пл. 132—133° и 140—141°. Действием NaOH на йодметилат **Iб** получен **VII**, выход 82,6%, т. кип. 75°/1 *мм*. Из йодметилат **Iа** с выходом 61% получен **VII**. В. Антонов

60495. **Исследование ненасыщенных кетонов алициклического ряда. Фритель** (Contribution à l'étude des cétones éthyléniques en série alicyclique. Fritel H.), Ann. Univ. Paris, 1956, **26**, № 3, 426—431 (франц.)

Синтезированы циклогексанон-1-ил-2-уксусный альдегид (**I**), циклогептанон-1-ил-2-уксусный альдегид (**II**), 2-ацетонилциклогексанон (**III**), 2-ацетонилциклогептанон (**IV**), 2-метил-2-ацетонилциклогексанон (**V**) и исследована их циклизация в производные пиррола и циклопентенона. **I**—**V** синтезированы следующим образом. Взаимодействием циклогексанона (**VI**) или циклогептанона (**VII**) с $CH_2{=}CHCH_2Cl$ или $CH_2{=}C(CH_3)$-CH_2Cl в присутствии $C_2H_5C(CH_3)_2ONa$ получены 2-аллилциклогексанон, 2-аллилциклогептанон, 2-металлилциклогексанон, 2-металлилциклогептанон, окислением которых водн. $KMnO_4$ получены соответствующие гликоли, циклизующиеся в производные фурана или пирана. Последние при действии $NaJO_4$ (pH 4) превращаются в **I**—**V**. Циклизацией **I**—**V** получены 2,3-тетраметиленпиррол, 2,3-пентаметиленпиррол, 5-метил-2,3-пентаметиленпиррол, а также 3,4-тетраметиленциклопентен-2-он-1, 3,4-пентаметиленциклопентен-2-он-1 и 4-метил-3,4-тетраметиленциклопентен-2-он-1. Сделана попытка синтезировать **III**—**V** другим путем. 1-ацетонилциклогексен (**VIII**) и 1-ацетонилциклогептен (**IX**) получены одним из следующих способов: а) из **VI** или **VII** конденсацией с $CNCH_2COOH$ с последующим декарбоксилированием в нитрилы циклогексен-1-илуксусной к-ты и циклогептен-1-илуксусной к-ты соответственно, омылением их до соответствующих к-т и действием на них CH_3Li; б) из **VI** или **VII** превращением их с $CH_3CHBrCOOH$ по Реформатскому в α-(циклогексен-1-ил)-пропионовую к-ту и α-(циклогептен-1-ил)-пропионовую к-ту с последующим действием на них CH_3Li. При окислении **VIII**, **IX**, 2-(циклогексен-1-ил)-бутанона-3, 2-(циклогептен-1-ил)-бутанона-3 C_6H_5-COOOH с последующей изомеризацией в кислой среде получены 2-метил-4,5-тетраметиленфуран (**X**), 2-метил-4,5-пентаметиленфуран, 2,3-диметил-4,5-тетраметиленфуран и 2,3-диметил-4,5-пентаметиленфуран, соответственно. Однако гидролитич. расщепление этих в-в которое должно было привести к дикетонам, удалось лишь в случае **X**. В. Дашунин

60496. **2,3-(α,β-нафто)-тропон. Жюлиа, Бонне, Шеппи** (La (naphto-α,β)-2,3 tropone. Julia Sylvestre, Bonnet Yannik, Schaeppi Wilfried), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 16, 1121—1124 (франц.)

2,3-(α,β-нафто)-тропон (**I**) синтезирован, исходя из этилового эфира 2,3-(α,β-нафто)-циклогексен-2-он-1-карбоновой-5 к-ты (**II**), полученной ранее (РЖХим. 1956, 74921). **II** превращают в кеталь и восстанавливают $LiAlH_4$ в 2,3-(α,β-нафто)-циклогексен-2-он-1-ил-5-карбинол (**III**), т. пл. 131°, который получен также

восстановлением **II** $LiAlH_4$ в 2,3-(α,β-нафто)-циклогексен-2-ол-1-ил-5-карбинол, т. пл. 160°, с последующим его селективным окислением MnO_2 в **III**. Циклизацией тозилового эфира **III**, т. пл. 145°, в присутствии CH_3ONa получен 5,6-(α,β-нафто)-бицикло-[1,4,0]-гептен-5-он-4 (**IV**), т. пл. 91° (оксим, т. пл. 174°; семикарбазон, т. пл. 222°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 280°), который при действии $C_6H_5C(CH_3)_2ONa$ превращается в 2,3-(α,β-нафто)-циклогептадиен-2,4-он-1 (**V**), т. пл. 70°; ДНФГ, т. пл. 243°. Эта р-ция обратна р-ции Михаэля. **V** при окислении SeO_2 дает **I**, т. пл. 95°; ДНФГ, т. пл. 285°; пикрат, т. пл. 112°. **I** с малеиновым ангидридом (**VI**) дает аддукт, т. пл. 185°, являющийся, очевидно, продуктом диенового присоединения **VI** к $C_{(4)}$ и $C_{(7)}$-атомам **I**. **IV** восстановлен KBH_4 в 5,6-(α,β-нафто)-бицикло-[1,4,0]-гептен-5-ол-4 (**VII**), т. пл. 108°. **V** при гидрировании над $Pd/CaCO_3$ переходит в 2,3-(α,β-нафто)-циклогептен-2-он-1 (**VIII**), т. пл. 62°; семикарбазон, т. пл. 244°; ДНФГ, т. пл. 235°. Восстановление **VII** KBH_4 привело к 2,3-(α,β-нафто)-циклогептен-2-олу-1 (**IX**), т. пл. 105°. При восстановлении **I** $LiAlH_4$ получен 2,3-(α,β-нафто)-тропол (**X**), т. пл. 112°. Восстановление **V** KBH_4 привело к 2,3-(α,β-нафто)-циклогептадиен-2,4-олу-1 (**XI**), т. пл. 118°. Приведены кривые УФ-спектров **I, IV, V, VII—XI**. В. Дашунин

60497. 6,6′-диизопропил-3,3′-битрополонил и некоторые гетероциклические соединения, получающиеся из него. Нодзоэ, Дои, Китахара (6,6′-diisopropyl-3,3′-bitropolonyl and some heterocyclic compounds derived from it. Nozoe Tetsuo, Doi Kôzô, Kitahara Kazuo), Proc. Japan Acad., 1956, **32**, № 7, 480—482 (англ.)

Кипячение Cu-соли 3-йод-6-изопропилтрополона (**I**) в р-ре C_5H_5N с избытком активированной Cu-бронзы (3 часа) приводит к 6,6′-диизопропил-3,3′-битрополонилу (**II**), т. пл. 132° (разл.), и 2,2′-окиси 6,6′-диизопропил-3,3′-битропонилена (**III**), т. пл. 225°. Применение в качестве р-рителя $C_6H_5NO_2$ и диметилформамида приводит лишь к дейодированию **I**. Большое различие в УФ-спектрах 4-изопропилтрополона (**IV**) и **II** объясняется тем, что в **II** нарушена копланарность между двумя трополоновыми ядрами. Легкая циклизация **II** в **III** (при нагревании с конц. HCl или C_5H_5N на водяной бане) свидетельствует, по-видимому, о том, что **III** имеет более устойчивую копланарную структуру. При стоянии в р-ре жидкого NH_3 (7 дней при ~ 20°) **III** превращается в 6,6′-диизопропил-3,3′-битропонилен-2,2′-имин (**V**), т. пл. 196°. После 5 час. кипячения **V** с метанольным р-ром KOH вновь образуется **II**. При кипячении **III** с метанольным р-ром 80%-ного гидразингидрата образуется 6,6′-диизопропил-3,3′-битропонилен-2,2′-гидразин (**VI**), т. пл. 164°; хлоргидрат, т. пл. 199—200°; ацетат, т. пл. 200—201°; *n*-толуолсульфонат, т. пл. 195°. Обработка **VI** дымящей HNO_3 приводит с хорошим выходом к **V**. Кипячение **III** с метанольным р-ром $Na_2S \cdot 9H_2O$ приводит к 6,6′-диизопропил-3,3-битропонилен-2,2′-сульфиду (**VII**), т. пл. 242°. Приведены кривые УФ-спектров **II—VII**. Л. Хейфиц

60498. Циклические полиолефины. XLI. Реакция бромистого ацетила и хлористого пропионила с циклооктатетраеном. Коп, Лисс, Смит (Cyclic polyolefins. XLI. Reaction of acetyl bromide and propionyl chloride with cycloöctatetraene. Cope Arthur C., Liss Theodor A., Smith Douglas S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 240—243 (англ.)

Взаимодействием циклооктатетраена (**I**) с CH_3COBr и C_2H_5COCl в присутствии $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ при 0—5° приводит, соответственно к *о*-метилкоричному альдегиду (**II**) (выход 2,1%, т. кип. 91°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,6103; семикарбазон, т. пл. 205—205,6° (из водн. сп.)) и *о*-этилкоричному альдегиду (**III**), выход 2%, т. кип. 78°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5909; 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 243,6—244,6 (разл.; из сп.-этилацетата); семикарбазон, т. пл. 190,8—191,8° (из водн. сп.). Строение **II** доказано идентичностью с заведомым образцом, приготовленным конденсацией *о*-толуилового альдегида с CH_3CHO, а также окислением **II** O_2 в *транс*-*о*-метилкоричную к-ту (**IV**), т. пл. 176—176,5° (из сп., после возгонки при 0,3 *мм*), идентичную с заведомым образцом. Строение **III** доказано идентичностью с заведомым образцом, синтезированным следующим путем: *о*-этиланилин превращают по Зандмейеру в нитрил (выход 53%, т. кип. 87°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5228), омыляют его 75%-ной H_2SO_4 в *о*-этилбензойную к-ту (выход 75%), которую восстанавливают в виде хлорангидрида в *о*-этилбензальдегид (выход 61%, т. кип. 89°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,5370; ДФГ, т. пл. 185,7—186,6° (из сп.-этилацетата)), при конденсации с CH_3CHO дающий **III**. Окисление **III** $AgNO_3$ в щел. р-ре (~12 час.) приводит к *о*-этилкоричной к-те, выход 75%, т. пл. 151—152° (из водн. сп.). Обсуждаются возможные механизмы конденсации **I** с CH_3COBr и C_2H_5COCl. Приведены УФ-спектры **II, III, IV** и ИК-спектры **II** и **III**. Сообщение XL см. РЖХим, 1957, 19098. С. Поддубная

60499. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 16. Стереохимия диеновой конденсации циклопентадиена с цитраконовым ангидридом и пространственные превращения эндо- и экзоаддуктов. Назаров И. Н., Кучеров В. Ф., Бухаров В. Г., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 1, 91—99

Диеновая конденсация циклопентадиена с цитраконовым ангидридом при 190—195° (2 часа) идет с нарушением принципа «накопления ненасыщенности» и приводит к смеси экзо- и эндоаддуктов, т. кип. 120—135°/6 *мм*, из которой после омыления выделяют *цис*-1,4-эндометилен-2-(эндо)-метил-Δ^5-циклогексендикарбоновую-2,3 к-ту (**I**), выход 30%, т. пл. 149—150° (из водн. ацетона; 5 : 1). Ангидрид **I** (**II**), т. пл. 147—148° (из петр. эф.-бзл.). Диметиловый эфир **I** (**III**), т. кип. 108°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4820, d_4^{20} 1,1447. Нагреванием ангидрида (**IV**) *цис*-1,4-эндометилен-2-(экзо)-метил-Δ^5-циклогексендикарбоновой-2,3 к-ты (**V**) при 200° (в токе N_2, 1 час) также получают смесь, из которой после омыления выделяют **I**, выход 30%. Нагревание **IV** сопровождается частичной диссоциацией на исходные компоненты. При кипячении в CH_3OH в присутствии CH_3ONa с последующим омылением **III** переходит в *транс*-1,4-эндометилен-2-(эндо)-метил-Δ^5-циклогексендикарбоновую-2,3 к-ту (**VI**), выход 60%, т. пл. 181—182° (из 30%-ного водн. ацетона). Диметиловый эфир **VI**, т. кип. 114—115°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4830, d_4^{20} 1,1460. При нагревании с 50%-ной H_2SO_4 (60°, 2 часа) **VI** переходит в 3,5-лактокислоту (**VII**), т. пл. 144—145° (из водн. ацетона). Метиловый эфир **VII** (**VIII**), т. пл. 89—90° (из эф.-петр. эф.; 2 : 1). В тех же условиях **V** лактонизуется в 2,6-лактокислоту (**IX**), т. пл. 240° (из 40%-ного водн. ацетона). Метиловый эфир **IX** (**X**), т. пл. 84—85° (из эф.). Изомеризация диметилового эфира **V**, т. кип. 112/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4850, d_4^{20} 1,1504, кипячением с CH_3ONa в CH_3OH приводит к *транс*-1,4-эндометилен-2-(экзо)-метил-Δ^5-циклогексендикарбоновой-2,3

к-те (**XI**), т. пл. 179—180° (из водн. ацетона). Диметиловый эфир **XI**, т. кип. 104°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4820, d_4^{20} 1,1469. Лактонизацией **XI** получают 2,6-лактокислоту (**XII**), т. пл. 182—183° (из водн. ацетона). Метиловый эфир **XII** (**XIII**), т. пл. 75—76° (из эф.), изомеризуется под влиянием CH_3ONa в **IX**. Гидрированием **V** над Pt в абс. CH_3OH приготовляют *цис*-1,4-эндометилен-2-(экзо)-метилциклогександикарбоновую - 2,3 к-ту (**XIV**), т. пл. 151—152° (из водн. ацетона). Диметиловый эфир **XIV** (**XV**), т. пл. 68—69° (из петр. эф.). Ангидрид **XIV**, т. пл. 127—128°, получают также гидрированием **IV** над Pd в C_6H_6. В тех же условиях **II** дает ангидрид *цис*-1,4-эндометилен-2-(эндо)-метилциклогександикарбоновой-2,3 к-ты (**XVI**, к-та), т. пл. 125—126° (из петр. эф.). **XVI** имеет т. пл. 140—141° (из эф.). Диметиловый эфир **XVI** (**XVII**), т. кип. 119°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4780, d_4^{20} 1,1324. Изомеризация **XV** кипячением с CH_3ONa в CH_3OH приводит к *транс*-1,4-эндометилен-2-(экзо) - метилциклогександикарбоновой-2,3 к-те (**XVIII**), т. пл. 201—202° (из водн. ацетона; 1 : 1). Аналогично **XVII** дает *транс*-1,4-эндометилен-2-(эндо)-метилциклогександикарбоновую-2,3 к-ту (**XIX**), т. пл. 191—192° (из водн. ацетона; 3 : 2). Диметиловый эфир **XIX**, т. кип. 116°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4775, d_4^{20} 1,1343. При гидрировании над Pd в CH_3OH **XI** переходит в **XVIII**, а **VI** — в **XIX**. Диеновой конденсацией 16,5 *г* циклопентадиена (в виде димера) с 8 *г* диметилового эфира мезаконовой к-ты (190—200°, 5 час.) в C_6H_6 получают 10,2 *г* аддукта, т. кип. 103—105°/4 *мм*, который после омыления дал смесь (**XX**) **VI** и **XI** (1 : 1). Разделить **XX** не удалось. Приведены данные об ИК-спектрах **VIII**, **X** и **XIII**. Сообщение 15 см. РЖХим, 1957, 44469.

Г. Сегаль

60500. Синтез соединений типа пурпурогаллина. Сообщение II. Влияние заместителей. Судзуки (プルプロガリン類似合成. 第 2 報. 置換基の影響について. 鈴木洋次郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, **J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 2,** 305—308 (японск.)

При окислительной конденсации 3,4-замещ. пирокатехинов (ПК) с 4,5-замещ. пирогаллолами (ПГ) под действием KJO_3 в условиях, описанных ранее (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 19100), выделяется CO_2 и образуются соединения типа пурпурогаллина (**I**). Выходы **I** уменьшаются с уменьшением сродства к электрону заместителей ПК в порядке 3-OCH_3 > 4-алкил > > 4-H > 4-Cl, в случае COOH- и NO_2 р-ция не идет. 5-пропилпирогаллол (**II**) не конденсируется с пирокатехином. 4-бромгалловая к-та теряет при конденсации Br и дает тот же **I**, что и галловая к-та (**III**). При р-ции α,β-диоксинафталина с ПГ **I** не образуются. Получены **I** (приведены R^1, R^2, R^3, R^4; выход в %, т. пл. °С): H, H, COOH, H, 72—85, > 300; H, Cl, COOH, H, 40, триацетат, т. пл. 192—193°; H, $CH_2CH_2C_6H_5$, COOH, H, 75, 245—246; OCH_3, H, COOH, H; 87, триацетат, т. пл. 225—226°; H, H, $COOCH_3$, H, 61, 214—215°; H, H, $COOCH_3$, Cl, 60, 164—164.5. На триметиловый эфир **III** действуют CH_2=$CHCH_2Br$ и гидрируют образующийся триметиловый эфир 5-аллилпирогаллола в CH_3OH над скелетным Ni, получают триметиловый эфир **II**, выход 69%, т. пл. 79—80° (из бзл.). При обработке 0,5 *г* **II** в 20 *мл* 50%-ного спирта 25 *мл* 3,5%-ного KJO_3 получают 0,4 *г* 2,3,4,2′,3′,4′-гексаокси-6,6′-дипропилдифенила, т. пл. 178° (из бзл.).

Н. Швецов

60501. Димеризация 2-метил-2-ацетоксициклогексадиенона-1. (К вопросу о полимеризации циклических диенонов). Метлешич, Веессели (Die Dimerisierung des 2-Methyl-*o*-chinolacetates. Zur Polymerisation cyclischer Dienone. Metlesics W., Wessely F.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 1, 108—117 (нем.)

Изучена димеризация 2-метил-2-ацетоксициклогексадиенона-1 (**I**) и доказано строение образующегося димера. **I** при нагревании 6 час. в атмосфере N_2 до 120—130° димеризуется по схеме диенового синтеза, давая 2,8-диметил-2,8-диацетокси-3,7-диоксо-1,4-этено-1,2,3,4,4a,7,8,8a-октанафталин (**II**), выход 50%, т. пл. 147—149° (из CH_3OH-эф.). При 180° наступает деполимеризация. Омыление **II** спирт. р-ром H_2SO_4 приводит к 2,8-диметил-2,8-диокси-3,7-диоксо-1,4-этено-1,2,3,4,4a,7,8,8a-октагидронафталину (**III**), выход 50%, т. пл. 198—200° (из CH_3OH-бзл. с последующей возгонкой при 0,1 *мм*). **III** образуется также при действии спирт. р-ра H_2SO_4 на **I**. При кипячении **II** или **III** с $(CH_3CO)_2O$ и безводн. CH_3COONa образуется 2,8-диметил - 2,7-диацетокси - 3 - оксо-1,4-этено-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**IV**), выход 88% (из **II**), т. пл. 159—161° (из воды). Омыление **IV** водно-метанольным р-ром NaOH приводит к 2,8-диметил-2,7-диокси-3-оксо-1,4-этено-1,2,3,4-тетрагидронафталину (**V**) (выход 88%, т. пл. 181—183°), который при действии $(CH_3)_2SO_4$ переходит в 2,8-диметил-2-окси-7-метокси-3-оксо-1,4-этено-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**VI**), выход 60%, т. пл. 152—154° (из бзл.). Положение заместителей в **II** подтверждается окислением **VI** $KMnO_4$ в 4-метокси-3-метилфталевый ангидрид, т. пл. 135—137°, и превращением **V** в 1,7-диметилнафтол-2 (**VII**), которое осуществлено следующим образом: **V** восстанавливают над Pd-черныю в 2,8-диметил-2,7-диокси-3-оксо-1,4-эндоэтилен-1,2,3,4-тетрагидронафталин, т. пл. 183—185°, который по р-ции Кижнера превращают в 2,8-диметил-7-окси-1,4-эндоэтилен-1,4-дигидронафталин (выход 50%, т. пл. 70—75° (из петр. эф.)), последний при нагревании до 240° в токе N_2 дает **VII**, т. пл. 139—141° (из толуола); феноксиуксусный эфир **VII**, т. пл. 161—164° (из бзл.-петр. эф.); метиловый эфир **VII** (**VIII**), т. пл. 78—80° (из CH_3OH). Полученный **VII** идентичен **VII**, синтезированному из хлорангидрида 3-метокси-2-метилбензойной к-ты, который при нагревании 3 часа до 40—50° с $Cd(C_2H_5)_2$ дает 3-метокси-2-метилпропиофенон (т. кип. 95—105°/0,1 *мм*; семикарбазон, т. пл. 183—187°); обработка его на холоду Br_2 в $CHCl_3$ приводит к 3-метокси-2-метил-α-бромпропиофенону (т. кип. 100—130°/0,1 *мм*), который при кипячении 2,5 часа в C_6H_6 с Na-малоновым эфиром, омылении, декарбоксилировании и восстановлении продукта р-ции по Клемменсену переходит в β-метил-γ-(3-метокси-2-метилфенил)-масляную к-ту (**IX**), т. пл. 58—61° (из петр. эф.). При нагревании **IX** на водяной бане с P_2O_5 образуется 6-метокси-3,5-диметилтетралон-1 (выход 55%, т. пл. 120—123° (из петр. эф.)), который при восстановлении $LiAlH_4$ и дегидрировании над Pd/C при 280° дает **VIII**. Омыление **VIII** HBr (к-той) приводит к **VII**. Строение **II** подтверждено также ИК-спектром **V** и ИК- и УФ-спектрами **II**, **III** и продукта димеризации 2-метил-2-дихлорметилциклогексадиенона-1 (**X**), т. пл. 193—194°, полученного нагреванием 12 час. мономера при 120—130° и имеющего строение, аналогичное **II**.

Учитывая пространственные соотношения и правило *эндо-цис*-присоединения, авторы приписывают **II** конфигурацию *А*. Приведены ИК- и УФ-спектры **II, III, V** и **X**. Н. Куплетская

60502. Окисление *о*-ксилола в жидкой фазе. Кённекке, Кнопель (Über die Oxydation von *o*-Xylol in der flüssigen Phase. Könnecke H.-G., Knopel H.), J. prakt. Chem., 1957, **4**, № 4, 212—214 (нем.)

При пропускании воздуха через р-р 310 *мг* стеарата Co в 0,5 моля *о*-ксилола в течение 4 час. при 130° образуется только *о*-толуиловая к-та. Превращение достигает 49,5%. Р-ция имеет автокаталитич. характер. В. Беликов

60503. Видоизменение синтеза Вюрца. I. Катализированное взаимодействие бензил- и аллилгалогенидов со щелочными металлами. Мюллер, Решейзен (Über eine Variante der Würtzschen Synthese. I. Katalysierte Umsetzungen von Benzyl- und Allylhalogeniden mit Alkalimetallen. Müller Eugen, Röscheisen Gert), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 543—553 (нем.)

Удачное видоизменение синтеза Вюрца найдено при применении вместо Na продукта присоединения двух атомов Na к тетрафенилэтилену (**I**). При этом возможно употреблять металлич. Na и каталитич. кол-ва **I**, так как он регенерируется в процессе р-ции и служит переносчиком металла. К р-ру 5,13 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ (**II**) в 30 *мл* абс. тетрагидрофурана (ТГФ) в токе азота прибавляют по каплям р-р **I**·2Na в ТГФ до прекращения обесцвечивания. Отгоняют р-ритель, растворяют в спирте и после перегонки получают дибензил (**III**) с выходом 82%. Аналогично выход **III** из $C_6H_5CH_2Br$ 78% из $C_6H_5CH_2J$ 74% и из $C_6H_5CH_2F$ 68%. К р-ру 1,39 *г* **I** в 30—50 *мл* абс. ТГФ прибавляют немного Na-проволоки до образования красного р-ра. Прибавляют еще Na (всего 4,6 *г*) и 100 *мл* ТГФ и при встряхивании в токе N_2 прибавляют за 2—3 часа р-р 12,65 *г* **II** в 20 *мл* ТГФ. Получают **III**, выход 80%, и **I**, выход 83%. При применении Li выход **III** 79%. Аналогично из 0,003 моля **I**, 0,15 моля Na и 0,06 моля $C_6H_5CHClCH_3$ получают с выходом 62% смесь *мезо-* (**IVa**) и рацемич. (**IVб**) 2,3-дифенилбутана, из которой выделено 46% **IVa**, т. пл. 122—123° (из сп.), и 41% **IVб**, т. кип. 105—106°/1 *мм*. Смесь 16,6 *г* 1-(4-метоксифенил)-пропанола-1, 30 *г* Al_2O_3 и следов гидрохинона нагревают в вакууме водоструйного насоса 1 час при 140—150°, затем поднимают т-ру до 200°, дистиллат сушат и получают 4-метокси-1-пропенилбензол (**V**), выход 88%. Из 1-(4-метоксифенил)-1-бромпропана (т-ра р-ции —15°) (из 8,89 *г* **V**; см. Kharash M. S., Kleiman M., J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 492) получают *мезо*-3,4-*бис*-(*n*-метоксифенил)-гексан, выход 35%, считая на **V**, и рацемич. изомер, выход 27%, т. кип. 135—140°/< 0,001 *мм*, т. пл. 52—53°. Из *n*-$CH_3C_6H_4CCl(CH_3)_2$ (при —10°) получают 2,3-диметил-2,3-ди-(*n*-толил)-бутан, выход 71% (на диметил-*n*-толилкарбинол), т. пл. 154,5—155,5° (из CH_3OH). Из метилдифенилхлорметана (при —10°) получают 2,2,3,3-тетрафенилбутан, выход 66% (на метилдифенилкарбинол), т. пл. 122—123° (из бзл.-CH_3OH). Из *о*-ксилилендибромида (—80°, 10 час.) получают ди-*о*-ксилилен, выход 40%, т. кип. 110—125°/0,001 *мм*, т. пл. 110—112° (из сп.), и три-*о*-ксилилен, выход 35,5%, т. возг. 185—200°/0,001 *мм*, т. пл. 184—185° (из CH_3OH). Из *м*-ксилилендибромида (—80°) получают ди-*м*-ксилилен, выход 24,5%, т. возг. 140—145° (в бане)/0,3 *мм*, т. пл. 132—133° (из сп.). Из *n*-ксилилендибромида при —80° получается полимер *n*-ксилилена с выходом 88%. *Бис-о*-бромметилдифенил дает 9,10-дигидрофенантрен с выходом 78,5%. Из $CH_2{=}CHCH_2Br$ при 0° получают диаллил (выход 53%), выделенный в виде тетрабромида. 3-хлор-2-метилпропен-1 (10 час.) дает 2,5-диметилгексадиен-1,5, выход 68%, т. кип. 110—112°, $n^{20}D$ 1,4310; 1-хлорбутен-2 дает при 0° 3-метилгептадиен-1,5, выход 22,8%, т. кип. 111—112°/733 *мм*, $n^{20}D$ 1,4241, и октадиен-1,6, выход 36%, т. кип. 125—126°, $n^{20}D$ 1,4330. 1-хлор-3-фенилпропен-2 и 1-бром-3-фенилпропин-2 дают полимеры с выходами 95 и 75% соответственно. В. Б.

60504. Производные дихлорметилаллила. I. 3,3-дихлор-2-метилаллилбензолы. Кандигер, Пледжер (Dichloromethylallyl compounds. I. 3,3-dichloro-2-methylallylbenzenes. Kundiger Donald G., Pledger Huey, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6098—6101 (англ.)

Исследованы р-ции 1,1,1-трихлор-2-метилпропанола-2 (**I**) с хлор-(**II**) и бром-(**III**) бензолом, толуолом (**IV**) и анизолом (**V**) в присутствии $AlCl_3$. При взаимодействии гидрата **I** (**Ia**), т. пл. 77,3—78,2°, с **II**—**V** получены 2-(*n*-хлорбензил)-(**VIa**), 2-(*n*-бромбензил)-(**VIб**), 2-(*n*-метилбензил)-(**VIв**) и 2-(*n*-метоксибензил)-(**VIг**)-1,1-дихлорпропены-1 наряду с соответствующими ортоизомерами, причем в первых двух случаях образуется также α-хлоризомасляная к-та (**VII**) и 1,1,1,2-тетрахлор-2-метилпропан (**VIII**), в третьем — α-хлоризобутил-*n*-метилфенилкетон (**IX**), а в четвертом — фениловый эфир **VII** (**VIIa**). При аналогичной р-ции безводн. **I**, т. пл. 96—97°, с **II** получен 5-хлор-2-метилинданон-1 (**X**) (образующийся, по-видимому, в результате конденсации промежуточно образующегося хлорангидрида **VII** с **II**), а с **III** — трихлор-*трет*-бутиловый эфир **VII** (**VIIб**). **VIII**, 3,3,3-трихлор-(**XI**) и 1,1,3-трихлор(**XII**)-2-метилпропены-**I** при р-ции с **II** в аналогичных условиях также дают **VIa** (а **XII** с **IV** или **V**—**VIв** и **г**) и следовательно являются возможными промежуточными продуктами в этой р-ции, тем более, что **XI** очень легко и почти количественно превращается в **XII** в условиях р-ции Фриделя — Крафтса в присутствии $AlCl_3$, $FeCl_3$, $Fe(NO_2)_3$, $SnCl_4$, $SnCl_2$, H_2SO_4 или $MgCl_2$. Строение **VIa**—**г** подтверждено синтезом из **XII** и **II**—**V** в присутствии $AlCl_3$ и данными ИК-спектров; строение **VII** — гидролизом в α-оксиизомасляную к-ту; строение **VIII** — синтезом из **I** и $SOCl_2$; строение **X** — конденсацией **II** с хлорангидридом **VII**. Предложен ионный механизм описанных р-ций. К смеси 2 молей **Ia** и 4 молей **II** постепенно добавляют при 95—100° 1 моль $AlCl_3$, нагревают 5 час. при 95—100°, оставляют на 20 час. при 27°, выливают в лед. 10%-ную HCl и извлекают эфиром **VIa**, выход 25%, т. кип. 88°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5605, d_4^{20} 1,283; **VII**, выход 37,5%, т. кип. 51,7°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4340, d_4^{20} 1,179; анилиновая соль, т. пл. 100—101°, и **VIII**, выход 5,7%, т. пл. 178—178,7° (из CCl_4). Аналогично из **Ia** и **III** получают **VIб**, выход 14%, т. кип. 110°/99 *мм*, $n^{20}D$ 1,5799, d_4^{20} 1,508, и **VII**, выход 22,6%; из **Ia** и **IV**—**VIв**, выход 19,5%, т. кип. 60°/0,09 *мм*, $n^{20}D$ 1,5457, d_4^{20} 1,162, и **IX**; из **Ia** и **V**—**VIг**, выход 4%, т. кип. 105°/1,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5505, d_4^{20} 1,211, и **VIIa**, выход 3,7%. 1 моль **I**, 5 молей **II** и 1 моль $AlCl_3$ нагревают 2 часа при 95—100° и получают **VIa**, выход 1,76%, и **X**, выход 20%, т. кип. 78—81,7°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5694, d_4^{20} 1,240; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 226—226,8°. Смесь 11,7 моля **I**, 23,3 моля **III** и 2,4 моля $AlCl_3$ нагревают 5,5 часа при 92° и выделяют **VIб**, выход 6%, **VIII**, выход 5,7%, и **VIIб**, выход 26,8%, т. кип. 51—52°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4730—1,4751, d_4^{20} 1,312. К р-ру 10 молей **I** и 49,3 моля $SOCl_2$ постепенно добавляют 1 моль $AlCl_3$, смесь оставляют на 36 час. при 20°, отгоняют при 20° $SOCl_2$ и получают **VIII**, выход 57,7%. К 30 *г* **XI**, т. кип. 131,6—138°, добавляют 0,1—0,2 моля катализатора, смесь нагревают при 152°, перегоняют и получают **XII**, выход 84—95%, т. кип. 155,5—159°. К смеси 2 молей **II** и 0,5 моля $AlCl_3$ приливают по каплям при 65—68° 0,4 моля хлорангидрида **VII**, оставляют на 16 час. при 20° и получают **X**, выход 47%. Д. Витковский

60505. Производные дихлорметилаллила. II. Каталитическое и некаталитическое введение некоторых

хлораллиловых групп в ядро и в гидроксильную группу фенолов. Кандигер, Пледжер (Dichloromethylallyl compounds. II. The catalytic and non-catalytic substitution of certain chloroallylic groups in the ring and on the oxygen in phenols. Kundiger D. G., Pledger H. Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6101—6104 (англ.)

Исследованы р-ции 1,1,3-трихлор-(**I**) и 3,3,3-трихлор-(**II**)-2-метилпропенов-1,1,3-дихлорбутена-2 (**III**) или 1-хлор-2-(дихлорметилен)-циклогексана (**IV**) с фенолом (**Va**), *n*-хлор-(**Vб**), *n*-метил-(**Vв**), *n*-изопропил-(**Vг**) или *n*-бутил-(**Vд**)-фенолами в присутствии $AlCl_3$ и без катализатора; синтезированы 3,3-дихлор-2-метилаллиловые эфиры замещ. фенолов: $RR'C_6H_5O—CH_2C(CH_3) = =CCl_2$ (**VI**, где R = R′ = H (**VIa**); R = H, R′ = 4-Cl (**VIб**); R = H, R′ = 2-Cl (**VIв**); R = H, R′ = 2-CH_3 (**VIг**); R = H, R′ = 4-CH_3 (**VIд**); R = H, R′ = 4-Br (**VIe**); R = = H, R′ = 4-NO_2 (**VIж**); R = H, R′ = 4-C_6H_5 (**VIз**), R = 2-Cl, R′ = 4-Cl (**VIи**); R = 4-C_6H_5, R′ = 2-Cl (**VIк**); R = 2-$COOCH_3$, R′ = H (**VIл**), и пентахлорфенола (**VII**). При нагревании (30—50 мин., 54—60°) **I** с **Va** в присутствии $AlCl_3$, при мол. соотношении компонентов 1 : 1 : 1,2 получаются *о*-(**VIIIa**, выход 31,8%, т. кип. 100°/0,4 *мм*) и *n*-(**VIIIб**, выход 25,8%, т. пл. 91—93°)-3,3-дихлор-2-метилаллилфенолы; с **Vб** при соотношении 1 : 1 : 0,2 (40—45°, 130 мин.) получен 2-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-4-хлорфенол (**IXa**), выход 27,4%, т. кип. 136°/0,8 *мм*, а при 65—72° — **IXa**, выход 17—30%, и 2,6-ди-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-4-хлорфенол, выход 32—36%, т. кип. 175°/0,12 *мм*. **I** реагирует с **Va—д** в соотношении 2 : 1 или 3 : 1 и без катализаторов при нагревании в течение 7—8 час. при ~ 140—195°, образуя соответственно (указано в-во, выход в %): **VIIIa**, 26,7 и **VIIIб**, 15,4; **IXa**, 65, и 4-метил-(**X**), 40,7, т. пл. 52,5—53,7°, 4-изопропил-, 67,7, т. кип. 113,5—114°/0,25 *мм* или 4-*трет*-бутил-(**XI**), 41,3, т. кип. 128—130°/0,6 *мм* -2-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-фенолы; **XI** образуется также с выходом 61,3% при р-ции (140°, 12 час.). **I**, **Vд** и $FeCl_3$ (в соотношении 3 : 1 : 0,005). **III** реагирует с **Vд** без катализатора (но, во избежание полимеризации, в присутствии гидрохинона) в соотношении 2 : 1, образуя 2-(3-хлор-3-метилаллил)-4-метилфенол (**XII**); в аналогичных условиях **IV** также образует с **Vб** *о*-замещ. продукт, выход 18,9%. **II** дает с **Va** (65—110°, 30 мин.) без катализатора (в соотношении 1 : 1) **VIIIa**, выход 16,4% и **VIIIб**, выход 1,7%, причем получается также с выходом 8,4% **VIa**; при р-ции **II** с **Vв** как с $AlCl_3$ (в соотношении 2 : 1 : 0 : 1, 40—45°, 110 мин.), так и без катализатора в соотношении (1 : 1, 70—83°, 20 мин.) образуется **X**, выход 39 и 23,6%; в последнем случае получен также **VIд**, выход 5,8%. Строение синтезированных в-в подтверждено данными ИК-спектров, строение **VIIIб** — сравнением с образцом, полученным деметилированием 1,1-дихлор-3-(*n*-метоксифенил)-2-метилпропена-1 (**XIII**). Предположено, что описанные р-ции протекают по обычному S_N2 механизму. К 1,72 моля 1-трихлорметилциклогексанола-1 постепенно приливают 0,1 *л* $SOCl_2$, после окончания выделения HCl добавляют еще 510 *мл* $SOCl_2$, смесь оставляют на 19 час., нагревают 5 час. при 63°, перегоняют и получают **IV**, выход 59,5%, т. кип. 107°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5310, d_4^{20} 1,314. 0,5 *л* ацетона, 0,5 моля соответствующего фенола, 0,5 моля **I** и 0,6 моля K_2CO_3 кипятят 5 час. и отделяют продукт или реакционную смесь разбавляют двойным объемом воды, продукт извлекают эфиром, перегоняют и получают (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}): **VIa**, 61,7, 76—83/0,3, 1,5458—1,5471, 1,215—1,227; **VIб**, 66,8, 97—105/0,4, 1,5570—1,5591, 1,325; **VIв**, 77,4, 106—109/0,4—0,6, 1,5587—1,5612, 1,347—1,355; **VIг**, 56,5, 93,5—95,3/0,7, 1,5429—1,5442, 1,214—1,206; **VIд**, 63,8, 93,0—95,5/0,6, 1,5419—1,5421, 1,195—1,208; **VIe**, 63,4, 118—120/0,4, 1,5769—1,5778, 1,547—1,555; **VIж**, 22,7, 47,5—49,3, —, —; **VIз**, 95,9, 87,5—89,5, —, —; **VIи**, 71,7, 46,5—48 —, —; **VIк**, 68,7, 52—55, —, —; **VIл**, 29,5, 118,5—121/0,2—0,18, 1,5510—1,5513, 1,266—1,268; или **VII**, 84,3, 148—149, —, —; в случае **VI** образуется 0,45 моля *n*-изомера; в случае **VIд** — 0,45 моля *о*-изомера. 2 моля **Vв**, 1 моль **III** и 3 *г* гидрохинона нагревают в токе N_2 (50 мин.; 119—132°), продукт перегоняют и получают **XII**, выход 32,7%, т. кип. 91°/0,1 *мм*, 98°/0,09 *мм*, $n^{20}D$ 1,5525—1,5540. К холодной смеси 79 *г* P_2O_5 и 202 *мл* 85%-ной H_3PO_4 добавляют 2,7 моля KJ и 0,77 моля **XIII**, нагревают 5 час. при 93°, продукт извлекают 5%-ным р-ром NaOH, подкисляют и получают **VIIIб**, выход 31,4%.

Д. Витковский

60506. **Алкенилфенолы, близкие к ядовитому началу плюща. Улучшенный метод получения, включающий расщепление бензиловых эфиров бутилатом натрия. Лёв, Досон** (Alkenylphenols related to the poison ivy principle. An improved method of synthesis involving the Na-butanol cleavage of lenzyl ethers. Loev Bernard, Dawson Charles R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6095—6098 (англ.)

Показано, что бензиловые эфиры алкенилфенолов гладко расщепляются Na и C_4H_9OH на соответствующие фенолы, причем двойная связь, сопряженная с бензольным кольцом восстанавливается, а изолированная в боковой цепи двойная связь остается неизмененной, что делает целесообразным бензилирование фенольных групп в синтезах урушиола. Способ применен для превращения бензилового эфира (**I**) *м*-пентадецилфенола (**II**) в **II** (гидрокарданол), дибензилового эфира 1,2-диокси-3-пентадецилбензола (**III**) в 3-пентадецилпирокатехин (гидроурушиол) (**IV**) и в улучшенных методах получения **IV** и *о*-пентадецилфенола (**V**). **IV** получен р-цией дибензилового эфира (**VI**) протокатехового альдегида (**VII**) с $C_{14}H_{29}MgBr$, дегидратированием образующегося 2,3-дибензилоксифенилтетрадецилкарбинола (**VIII**) $KHSO_4$ в 2′,3′-дибензилоксифенилпентадецин-1 (**IX**) и восстановительным расщеплением **IX** Na и C_4H_9OH; **V** — дегидратированием бензилового эфира (**X**) 2-(1′-оксипентадецил)-фенола (**XI**) в бензиловый эфир (**XII**) 2-(пентадеценил-1)-фенола (**XIII**), синтезированный также бензилированием **XIII** и восстановительным расщеплением **XII** Na и C_4H_9OH. 0,1 моля **II** в 0,1 *л* ацетона, содержащего 15 *мл* $C_6H_5CH_2Br$, и 38 *г* K_2CO_3 кипятят 24 часа, отгоняют р-ритель, остаток выливают в воду и извлекают эфиром **I**, выход 86,2%, т. пл. 40—40,2 (из сп.). Аналогично **XI** бензилируют в **X**, выход 58,5%, т. пл. 37—37,5° (из петр. эф.). К горячему р-ру 5 *г* **I** в 50 *мл* C_4H_9OH быстро прибавляют 3 *г* Na, приливают воду, затем разб. HCl, органич. слой перегоняют и получают **II**, т. пл. 50—51° (из петр. эф.). Аналогично восстанавливают **III**, приливают воду и 50%-ную CH_3COOH, органич. слой перегоняют, остаток растворяют в CH_3OH, добавляют метанольный р-р уксуснокислого свинца и из полученной соли выделяют H_2S **IV**, т. пл. 58—58,5°. 25 *г* **VII**, 50 *мл* $C_6H_5CH_2Br$, 50 *мл* C_4H_9OH и 60 *г* K_2CO_3 кипятят 24 часа, отгоняют р-ритель, и извлекают лигроином **VI**, выход 55%, т. пл. 92—93,2°. К эфир. р-ру $C_{14}H_{29}MgBr$ (из 0,022 моля $C_{14}H_{29}Br$) постепенно приливают р-р 0,022 моля **VI** в смеси эфир-бензол, смесь кипятят несколько часов, выливают в разб. CH_3COOH, от органич. слоя отгоняют р-ритель, остаток смешивают с 25 *мл* кипящего спирта, отделяют при 20° октакозан отгоняют спирт и получают **VIII**, выход 82%, т. пл. 59,5—60,5° (из петр. эф.); или 12 *г* 2,3-диоксифенилтетрадецилкарбинола бензилируют аналогично **II** и получают **VIII**, выход 55,5%. 10 *г* **VIII** и 1 *г* $KHSO_4$ нагревают при 155°, продукт извлекают эфиром, перегоняют и получают **IX**, выход 100%, т. пл. 40,5—42° (из ацетона-сп.) гидрируемый в этилацетате над Pd/C

в дибензиловый эфир гидроурушиола, т. пл. 50,5—51,5°. В р-р 4,5 *г* **IX** в 0,1 *л* C_4H_9OH пропускают при 70—80° N_2, добавляют 9 *г* Na и, после окончания р-ции, 20 *мл* воды и 50 *мл* 20%-ной CH_3COOH, содержащих несколько *г* $Na_2S_2O_4$, затем немного HCl, органич. слой перегоняют и получают **IV**, выход 78,4%. 3 *г* **X** и 0,5 *г* $KHSO_4$ нагревают 5 мин. при 150° и 30 мин. при 170° и извлекают эфиром **XII**, выход 85,5%, т. кип. 168—170°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,5290. 7 *г* **XII** восстанавливают 5 *г* Na в 60 *мл* C_4H_9OH или гидрируют аналогично 5 *г* **XIII** и получают **V**, выход 30%, т. пл. 47,5—49,5°.

Д. Витковский

60507. **Окисление 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола. Йоэ, Данбар, Педротти, Шейдт, Ли, Смит** (The oxidation of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol. Yohe G. R., Dunbar J. E., Pedrotti R. L., Scheidt F. M., Lee Fred G. H., Smith Earle C.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1289—1292 (англ.)

Показано, что при окислении 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (**I**) O_2 в щел. среде при 100°, помимо описанных ранее продуктов, получаются 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензальдегид (**II**), триметилуксусная к-та (**III**), к-та $C_{14}H_{22}O_3$ (**IV**) и, вероятно, 2,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,4 (**V**), образующийся вместе с **III** и **IV** при аналогичном окислении **II**. Сплавлением со смесью KOH и NaOH **II** превращен в 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензойную к-ту (**VI**), восстановленную $LiAlH_4$ в 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензиловый спирт, выход 79%, т. пл. 135—136°. **IV**, получающаяся также при окислении **V** или **VI**, имеет свойства одноосновной к-ты, метилируется CH_2N_2 или CH_3OH в присутствии HCl, дает бензоильное и ацетильное производные и окисляется щел. р-ром $KMnO_4$ в 2,3-ди-*трет*-бутилянтарный ангидрид (**VII**), выход 60%, т. пл. 114—115° (из петр. эф.), строение которого подтверждено данными ИК-спектра; при окислении **VII** PbO_2 получен *транс*-2,2,5,5-тетраметилгексен-3 (**VIII**). В щел. р-р, получающийся после извлечения петр. эфиром продукта окисления **I** O_2 в р-ре NaOH (см. РЖХим, 1955, 11617), пропускают CO_2 до pH 8,5, осадок смешивают с 5%-ной HCl и отделяют **II**, выход 1,6 *г*, т. пл. 187—189° (из ацетона); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 235—236°; фильтрат (pH 8,5) подкисляют 5 н. H_2SO_4 до pH 2, перегоняют с паром до получения 7 *л* дистиллата, который подщелачивают NaOH, концентрируют до 0,1 *л*, подкисляют H_2SO_4 и отделяют **IV**, выход 2 *г*, т. возг. 85—100°/2,5 *мм*, т. пл. 134—135°; наличие **III** определено по запаху и пробой Дюкло. При окислении O_2 в щел. среде 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (**IX**) получают с 80%-ным выходом 3,5,3',5'-тетра-*трет*-бутилдифенохинон, т. пл. 245—246,5°. В р-р 20 *г* **II** в 1 *л* 4 н. р-ра NaOH пропускают O_2 (85—90°, 48 час.), смесь подкисляют 5 н. р-ром H_2SO_4, осадок размешивают 30 мин. с 1 *л* 5%-ного р-ра $NaHCO_3$, р-р подкисляют H_2SO_4 и получают **IV**, выход 12—30%; от фильтрата отгоняют $^1/_3$ ч. и из дистиллата извлекают эфиром **III**, выход 2 *г*, т. кип. 157—159°, $n^{37}D$ 1,400; анилид, т. пл. 128—129°; в холодильнике собирают **V**, выход 0,1 *г*, т. пл. 67—68°; **V** получают также окислением CrO_3 **I** или **IX** с выходами 19 и 60% соответственно. 150 *г* KOH, 150 *г* NaOH и 40 *мл* воды нагревают до 190°, постепенно добавляют 30 *г* **II**, смесь нагревают 20 час при 170—190°, приливают 2 *л* воды, нагревают 30 мин., фильтруют при 10°, подкисляют 5 н. H_2SO_4 и получают **VI**, выход 11,2 *г*, т. пл. 217—218° (из 50%-ного *трет*-C_4H_9OH). Смесь 1 *г* **VII**, 5 *г* PbO_2 и 10 *г* песка нагревают при т-ре бани 170 ± 5° и получают **VIII**, т. пл. от —6 до —4°, $n^{20}D$ 1,4113, $n^{25}D$ 1,4087. Приведена кривая ИК-спектра **VII**.

Д. Витковский

60508. **Об ароматических ди- и триокисях. Хопф, Егер, Кун** (Über aromatische Di- und Triepoxyde. Hopff H., Jaeger P., Kuhn H. H.), Chimia, 1957, **11**, № 4, 98 (нем.)

1,4-диэтоксиэтилбензол (т. пл. 79°) и 1,3,5-триэпоксиэтилбензол (т. пл. 64°), получение которых при действии перкислот или HOCl затруднено, синтезированы по схеме: $ArCOCH_3 \xrightarrow{Cl_2} ArCOCH_2Cl \xrightarrow{LiAlH_4} ArCHOHCH_2Cl \xrightarrow{-HCl} ArCHCH_2O$ (эпоксидный цикл). Эти окиси дают с полиаминами при комнатной т-ре бесцветные смолы, а с гликолями в присутствии щелочей — полимерные эфиры.

В. Беликов

60509. **Ароматические ди- и триэпоксиды. Сообщение I. Хопф, Егер** (Zur Kenntnis der aromatischen Di- und Triepoxyde. 1. Mitteilung. Hopff H., Jaeger P.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 2, 274—283 (нем.)

Синтезированы 1,4-диэпокси-(**I**) и 1,3,5-триэпокси-(**II**)-этилбензолы, для чего хлорированием 1,4-диацетил-(**III**) и 1,3,5-триацетил-(**IV**)-бензолов в $CHCl_3$ получены 1,4-дихлор-(**V**) и 1,3,5-трихлор-(**VI**)-ацетилбензолы, восстановленные $LiAlH_4$ в 1,4-ди-(**VII**) и 1,3,5-три-(**VIII**)-(α-окси-β-хлорэтил)-бензолы, превращенные в **I** и **II** нагреванием со спирт. р-ром KOH. **II** синтезирован также гидрированием **IV** в 1,3,5-три-(α-оксиэтил)-бензол, триацетат которого (**IX**), т. кип. 144—145°/0,05 *мм*, т. пл. 24°, превращен в 1,3,5-тривинилбензол (**X**), из которого действием N-бромсукцинимида (**XI**) в водн. диоксане получен 1,3,5-три-(α-окси-β-бромэтил)-бензол (**XII**), дегидробромированный аналогично **VIII** в **II**. **III** легко полимеризуется при нагревании в нерастворимое в-во, т. пл. 300°, при кипячении с водой превращается в 1,3,5-три-(α,β-диоксиэтил)-циклогексан; с этиленгликолем или глицерином (в последнем случае в присутствии C_2H_5ONa) при 130°, с *n,n'*-диаминодициклогексилметаном (в диоксане) или с этилендиамином при 90° дает прозрачные нерастворимые стекловидные или смолообразные аддукты. В р-р 3 *г* **III** или **IV** в 30 *г* $CHCl_3$ пропускают (1 час, 0°) Cl_2 и через 24 часа отделяют **V**, выход 82%, т. пл. 184° (из CH_3OH) или **VI**, т. пл. 153° (из ацетона-гексана). К р-ру 10 молей **V** в 0,1 *л* тетрагидрофурана (**XIII**) приливают по каплям при 0° 28 *мл* 0,86 н. р-ра $LiAlH_4$ в **XIII**, размешивают 2 часа, приливают 430 *мл* воды и выделяют **VII**, выход 41%, т. пл. 163—164° (из ацетона-гексана). Аналогично, но с 110%-ным избытком $LiAlH_4$ и размешиванием в течение 16—18 час., получают **VIII** в виде вязкой жидкости, выход 91%. К 20 ммолям **VII** в 0,2 *л* эфира приливают по каплям 2,7 *г* KOH в 25 *мл* спирта, размешивают 2 часа, р-р нейтрализуют 1 н. H_2SO_4, отгоняют р-ритель и получают **I**, выход 94%, т. пл. 79° (из CH_2Cl_2-петр. эф.). Аналогично из 2,03 *г* **VIII** в 25 *мл* спирта и 1,3 *г* KOH в 20 *мл* спирта получают **III**, выход 81%, т. пл. 64° (из сп.). Смесь 110 *г* **IX**, 0,1 *г* гидрохинона и 0,1 *л* C_6H_6 пропускают над нагретым до 500° Al_2O_3, продукт перегоняют и получают **X**, выход 82%, т. кип. 62—65°/0,04 *мм*, $n^{20}D$ 1,5913. К р-ру 0,105 моля **XI** в 40 *мл* диоксана и 40 *мл* воды приливают по каплям 0,035 моля **X** в 20 *мл* диоксана, добавляя периодически по несколько капель CH_3COOH, продукт извлекают эфиром, вымывают водой сукцинимид и получают **XII**.

Д. Витковский

60510. **Четыреххлористый титан как катализатор в реакции Фриса с фенилацетатом. Йосино, Кидзима, Хасимура** (四鹽化チタンを觸媒とするフェニルアセテートのフリース反應について。 野雄, 木島一郎, 橋村伊三郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 12, 898—900 (японск.)

$TiCl_4$ (1—2,5 моля) добавляют к 1 молю $CH_3COOC_6H_5$ (**I**) при охлаждении до 5°, нагревают 10—120 мин. до 80—110° и кол-во образовавшегося *о*- и *п*-$HOC_6H_4COCH_3$ определяют по кол-ву гидразона орто-соединения и по

кол-ву бесцветных игл пара-соединения, т. пл. 106,0—107,3° (из воды). Наибольшая скорость р-ции **I** была при взаимодействии 1 моля **I** и 2 молей $TiCl_4$ (20 мин. при 100°). Применение р-рителя не рекомендуется. В первой фазе р-ции был выделен оранжево-желтый продукт присоединения 1 моля **I** к 1 молю $TiCl_4$.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, 3294. Katsuya Inouye

60511. Органические реакции с полифосфорной кислотой. Часть II. Межмолекулярное ацилирование. Дев (Organic reactions with polyphosphoric acid. Part II. Intermolecular acylation. Dev Sukh), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 10, 703—708 (англ.)

Ароматические углеводороды, эфиры фенолов и алициклич. олефины гладко ацилируются предельными и ненасыщ. к-тами в присутствии полифосфорной к-ты (**I**). Этим путем толуол ацилирован в *n*-метилацетофенон (**II**), анизол — в *n*-метоксибутиро-(**III**), *n*-метоксикапро-(**IV**), *n*-метоксикрото-(**V**) и *n*-метоксисорбо-(**VI**) феноны, а циклогексен (**VII**) и циклопентен (**VIII**) — в Δ′-ацетилциклогексен (**IX**) и Δ′-ацетилциклопентен (**X**); в последних двух случаях побочно образуются продукты полимеризации **VII** и **VIII**; при ацетилировании **VII** в жестких условиях в результате енолизации **IX** и последующих превращений образующегося карбониевого иона образуется этилбензол (**XI**), конденсированный по Фриделю — Крафтсу с фталевым ангидридом в 0-(4-этилбензоил)-бензойную к-ту, т. пл. 123—125° (из бзл.-гексана). Строение **V** и **VI** подтверждено окислением $KMnO_4$ в анисовую к-ту и гидрированием в спирте над $Pd/CaCO_3$ в **III** и **IV** соответственно. К **I**, полученной из 70 *г* P_2O_5 и 30 *мл* 85%-ной H_3PO_4 (см. РЖХим, 1956, 25609) приливают смесь 0,1 моля толуола и 0,1 моля CH_3COOH, нагревают 135 мин. при 85 ± 2° (т-ра бани), горячий продукт р-ции выливают на 400 *г* льда, извлекают эфиром **II**, выход 74,6%, т. кип. 122°/30 *мм*, $n^{26}D$ 1,5315; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 257° (из толуола). Аналогично получены (указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С и т. пл. ДНФ в °С): **III**, 91, 123—124/0.8, 16, 165—166 (из бзл.-гексана), $n^{30}D$ 1,5350; семикарбазон (СК), т. пл. 172—173° (из разб. сп.); **IV**, 80, 145/0,5, 37—80 (из гексана), 146—147 (из сп.-CH_3COOH); СК, т. пл. 128—129° (из разб. сп.); **V**, 80, 143—145/3, 20—21, 186—187 (из сп.-CH_3COOH), $n^{26{,}5}D$ 1,5780; **VI**, 60, 160—165/0,3, 92—93 (из бзл.-гексана), 194—195 (из сп.-CH_3COOH), причем при получении **V** и **VI** смеси нагревают при 55 ± 2° 30—40 мин. Смесь **I** (из 70 *г* P_2O_5 и 30 *г* H_3PO_4), 0,1 моля **VII** или **VIII** и 0,11 моля CH_3COOH нагревают 45 мин. при 55—60° (т-ра бани), выливают в 0,4 *л* ледяной воды, добавляют 200 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и извлекают петр. эфиром **IX**, выход 50—60%, т. кип. 101—103°/30 *мм*, $n^{27}D$ 1,4880; ДНФ, т. пл. 203—204° (из сп.); СК, т. пл. 218—219° (из разб. сп.), или **X**, выход 27%, т. кип. 80—82°/30 *мм*, $n^{25}D$ 1,4825; ДНФ, т. пл. 202—203° (из сп.). Смесь **I** (из 200 *г* P_2O_5 и 120 *мл* H_3PO_4), 0,5 моля **VII** и 0,5 моля $(CH_3CO)_2O$ нагревают 30 мин. при 50°, 1 час при 60—70° и 90 мин. при 80—85° и получают (см. **IX**) **IX**, выход 6 *г*, и **XI**, выход 19 *г*, т. кип. 130°/684 *мм*.

Д. Витковский

60512. О бензилировании метиловых эфиров *симм*-*м*-ксиленола и 3-этил-5-метилфенола. Бyу Хой, Си, Лежён (Sur la benzylation des éthers méthyliques du *m*-xylénol symétrique et de l'éthyl-3-méthyl-5 phénol. Buu-Hoï N. P., Sy Michel, Lejeune Guy), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1707—1710 (франц.)

При монобензилировании 3,5-диметил-(**I**) или 3-этил-5-метил-(**II**) анизолов хлористым бензилом (**III**) в присутствии $ZnCl_2$ образуются 3,5-диметил-(**IV**) и 3-этил-5-метил-(**V**)-4-бензиланизолы (ср. Auwers, Ber., 1915, 48, 92, 1707) наряду с 2,4-дибензил-(**VI**) и 2,4,6-трибензил-(**VII**) -3,5-диметиланизолами в первом случае и 2(6),4-дибензил-3-этил-5-метиланизолом (**VIII**) — во втором. 3,4,5-триметиланизол (**IX**) бензилируется в этих условиях в 2-бензилпроизводное (**X**) и незначительное кол-во в-ва, т. кип. 283°/28 *мм*, являющегося вероятно 2,6-дибензил-3,4,5-триметиланизолом. **IV** и **V** деметилированы нагреванием в течение 1 часа с 4-кратным кол-вом $C_5H_5N \cdot HCl$ в 3,5-диметил-[(**XI**, т. пл. 112°) (из петр. эф.) и 3-этил-5-метил-(т. пл. 92° (из петр. эф.)]-4-бензилфенолы. **VI** в аналогичных условиях превращается в некристаллизующееся в-во, т. кип. 268—270°/14 *мм*. Строение **IV** (и **XI**) подтверждено: 1) его формилированием в 5-бензил-2-метокси-4,6-диметилбензальдегид (**XII**), восстановленный по Кижнеру в 4-бензил-2,3,5-триметиланизол, т. кип. 197—198°/16 *мм*, $n^{22}D$ 1,5811, деметилированный $C_5H_5N \cdot HCl$ в 4-бензил-2,3,5-триметилфенол (**XIII**), т. пл. 72° (из петр. эф.), отличающийся от 2-бензил-3,4,5-триметилфенола (**XIV**), т. пл. 85° (из петр. эф.), полученного деметилированием **X**, и 2) сравнением кривых ИК-спектров **XI**, **XIII** и **XIV**. 68 *г* **I**, 63 *г* **III**, 0,5 *мл* $CHCl_3$ и 20 *г* $ZnCl_2$ кипятят 48 час., приливают воду, органич. слой перегоняют и получают **IV**, выход 38%, т. кип. 195°/22 *мм*, $n^{21}D$ 1,5768; **VI**, выход 30%, т. кип. 267—268°/22 *мм*, и **VII**, выход 20%, т. кип. 306—310°/18 *мм*, т. пл. 110° (из петр. эф.). Аналогично из **II** получают **V**, выход 40%, т. кип. 206—208°/19 *мм*, $n^{28}D$ 1,5696, и **VIII**, т. кип. 268—270°/18 *мм*, а из **IX** (кипячение 70 час.) — **X**, выход 60%, т. кип. 214—215°/26 *мм*. 23 *г* **IV**, 10 *г* диметилформамида и 19 *г* $POCl_3$ кипятят несколько часов, приливают избыток разб. HCl, кипятят и извлекают бензолом **XII**, выход 50—60%, т. пл. 101° (из петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 176° (из сп.). Д. Витковский

60513. Улучшенный метод синтеза циклопропилфенилкетона и родственных соединений. Клоз (An improved synthesis of cyclopropyl phenyl ketone and related substances. Close W. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1455—1458 (англ.)

При действии HCl и $SOCl_2$ на γ-бутиролактон (**I**) получается хлорангидрид γ-хлормасляной к-ты (**II**). Последний легко вступает в р-цию Фриделя — Крафтса с ароматич. углеводородами и дает γ-хлорбутирофеноны, которые при действии KOH превращаются соответственно в циклопропилфенил-(**III**), -*n*-толил-(**IV**), -*n*-хлорфенил-(**V**), -*n*-этоксифенил-(**VI**) и — β-нафтил-(**VII**) кетоны. При получении **III** в качестве побочного продукта р-ции получается γ-фенилбутирофенон (**VIII**), кол-во которого увеличивается с увеличением времени и повышением т-ры р-ции > 20°. Восстановление **III** $LiAlH_4$ дает α-циклопропилбензиловый спирт (**IX**), который при действии $COCl_2$ дает 4-хлор-1-фенилбутен-1 (**X**) наряду с незначительным кол-вом α-циклопропилбензилхлорида (**XI**). Последний превращен в α-циклопропилбензиламин (**XII**), полученный также восстановлением оксима **III**, причем в качестве побочного продукта выделен N-(циклопропилметил)-анилин. Попытка получения **XI** действием PCl_3 на **IX** привела к **X**. Восстановление **III** по Кижнеру дало бензилциклопропан (**XIII**). 500 *г* **I** помещают в 5 толстостенных бутылок. При —80° в каждую бутылку прибавляют 46—51 *г* безводн. HCl, закупоривают и оставляют при 20° на 2—3 недели. К объединенному продукту прибавляют 759 *г* $SOCl_2$, кипятят 1 час и разгонкой выделяют **II**, выход 88%, т. кип. 55—60°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4590. К суспензии, 3.17 моля $AlCl_3$ в 2115 *мл* сухого C_6H_6 при 15—20° прибавляют р-р 3 молей **II** в 423 *мл* C_6H_6, перемешивают еще 20 мин., выливают в холодную воду, органич. слой сушат и упаривают в вакууме. Остаток обрабатывают р-ром 4,5 моля KOH в 1188 *мл* CH_3OH. Через 30 мин. охлаждают, фильтруют, упаривают в вакууме и обрабатывают эфиром и водой, получают **III**, выход 85—88%, т. кип. 109—110°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,5515; оксим, т. пл. 99—101°, семикарбазон, т. пл. 183—185°, и

VIII, т. кип. 170—172°/1 *мм*, т. пл. 53—56° (из технич. гексана). Аналогично получены **IV**, выход 84%, т. кип. 124—127°/9 *мм*, т. пл. 49—51°, и **V**, выход 80%, т. кип. 132—133°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,5683. К суспензии 0,42 моля $AlCl_3$ в 225 *мл* CS_2 при 10—15° прибавляют р-р 0,4 моля фенетола в 0,4 моля **II**. Далее аналогично **III** получают **VI**, выход 71%, т. пл. 68—70° (из технич. гексана). Р-р 0,42 моля $AlCl_3$ в 225 *мл* $C_6H_5NO_2$ обрабатывают при 10° р-ром 0,4 моля нафталина и 0,4 моля **II** в 56 *мл* $C_6H_5NO_2$ и нагревают 1 час при 50°. Далее аналогично **III** получают **VII**, выход 64%, т. пл. 119—120° (из сп.); оксим, т. пл. 103—106° (из изопропилового эф.). Бекмановская перегруппировка оксима **VII**, сопровождающаяся гидролизом, дает β-нафтойную к-ту. 0,34 моля **III** прибавляют к р-ру 0,13 моля $LiAlH_4$ в 150 *мл* абс. эфира, через 15 мин. выделяют **IX**, выход 93%, т. кип. 121°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,5390; аллофанат, т. пл. 138—140° (разл.); карбамат, т. пл. 114—115° (из изопропилового эф., сп.). 0,1 моля **IX** прибавляют при 0° к р-ру 0,15 моля $COCl_2$ в 60 *мл* сухого толуола, поднимают т-ру до 15°, охлаждают 1 час во льду и выдерживают при 20° 2 часа, получают 13,9 *г* продукта с т. кип. 115—130°/ /12 *мм*, разгонкой которого получают 7,3 *г* ниже кипящей фракции, обработкой которой конц. NH_4OH получают 1 *г* хлоргидрата **XII** и 3,4 *г* **X**, т. кип. 132—135°/ /16 *мм*, $n^{25}D$ 1,5632. Строение **X** подтверждено ИК-спектром. Гидрируют 0,1 моля оксима **III** в 200 *мл* абс. спирта, содержащего 0,25 моля сухого HCl, над 2 *г* 5%-ного Pd/C при 2 *ат* 2 часа. Упаривают и разбавляют абс. эфиром, получают хлоргидрат **XII**, выход 65%, т. пл. 237—238° (α-циклопропилбензил)-мочевина, т. пл. 145—146° (из сп.); метиловый эфир N-(α-циклопропилбензил)-карбаминовой к-ты, т. пл. 88—90° (из разб. сп.). 0,2 моля **II** 0,4 моля 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, 0,4 моля KOH и 150 *мл* диэтиленгликоля кипятят 1 час при 120°, затем т-ру поднимают до 200°, отгоняя с паром. Через 1 час немного охлаждают, добавляют 20 *мл* воды и продолжают перегонку с паром еще 1 час. Из дистиллата извлекают эфиром **XIII**, выход 83°, т. кип. 83—84°/20 *мм*, 188°, $n^{25}D$ 1,5130. В. Беликов

60514. Производные ацетилена. Сообщение 177. Конденсация ароматических и жирноароматических кетонов с ацетиленом под давлением. III. Назаров И. Н., Рябченко В. Ф., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 11, 1370—1377

Конденсация ароматич. и жирноароматич. кетонов с ацетиленом (**I**) под давлением в присутствии порошкообразного KOH приводит к третичным ацетиленовым спиртам. Из 360 *г* ацетофенона, 470 *г* KOH, 15 *мл* C_2H_5OH в 1600 *мл* абс. эфира, и **I** (15°, 8 *ат*) получено 398 *г* метилфенилэтинилкарбинола (**II**), выход 91%, т. кип. 82—83°/4 *мм*, т. пл. 49°, и 20 *г* ацетиленового гликоля. Аналогично получены (в скобках указаны т-ра в °C, давление в *ат*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}): 3-*n*-толилбутин-1-ол-3 (**III**) (30,10, 80%, 103—104/4, —, 1,5304, 1,0081), 3-*n*-метоксифенилбутин-1-ол-3 (**IV**) (25, 10, 86, 108—109/1, 35, 1,5440, 1,0869), 3-*n*-хлорфенилбутин-1-ол-3 (**V**) (20,10, 95,5, 113—114/5, 43, 1,5460, —), 3,4-дихлорфенилметилкарбинол (**VI**) (25, 10, 91, 122—123/3, 112, 1,5620, —), 3-*n*-бромфенилбутин-1-ол-3 (**VII**) (20, 10, 80, 120—121/3, 41—42, 1,5720, —), 3-фенилпентин-1-ол-3 (**VIII**) (25, 10, 85, 86—87/2, 34, 1,5302, —), дифенилэтинилкарбинол (**IX**), (10, 9, 93,5, 125—126/1, 43—44, —, —). При получении **III**, **IV**, **VI**, **VII** и **VIII** отмечено образование небольших кол-в соответствующих ацетиленовых гликолей. Гидрированием **II** в сухом CH_3OH в присутствии $Pd/CaCO_3$ получен метилфенилвинилкарбинол (**X**), т. кип. 87—88°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5344, который при гидрировании над Pt дает метилэтилфенилкарбинол, т. кип. 95—96°/13 *мм*, $n^{15}D$ 1,5202. При гидрировании **IV** и **V** в сухом диоксане на Pd-катализаторе получены метил-*n*-метоксифенилвинилкарбинол (**XI**), т. кип. 109—110°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5393, d_4^{20} 1,056, и метил-*n*-хлорфенилвинилкарбинол (**XII**), т. кип. 106—107°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5448, d_4^{20} 1,135. Гидрирование **IX** над Pt дает с колич. выходом дифенилэтилкарбинол, т. пл. 94—95°. При нагревании в атмосфере N_2 20 *г* **X** с 0,5 *г* $KHSO_4$ (110°, 10 *мм*) получен 2-фенилбутадиен (**XIII**), выход 80%, т. кип. 62°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5489, и 3,5 *г* димера **XIII**, т. кип. 187—190°/13 *мм*. **XIII** получен также при пропускании **X** с водой в атмосфере N_2 через Al_2O_3 при 275° и 200 *мм*, выход 79%. **XI** дегидратировался в присутствии 0,1% $KHSO_4$ при 100° и 3 *мм* в атмосфере азота; выход 2-*n*-метоксифенилбутадиена (**XIV**) 35%, т. кип. 80°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5554, d_4^{20} 0,934. При дегидратации **XII** выход 2-*n*-хлорфенилбутадиена (**XV**) 70%, т. кип. 64°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5612, d_4^{20} 1,070. При дегидратации **XI** в присутствии 0,5—1% $KHSO_4$ или 0,1—0,2% *n*-толуолсульфокислоты происходит полная димеризация **XIV**. **XIII**, **XIV** и **XV** дают с малеиновым ангидридом в бензоле аддукты с т. пл. 104, 124 и 129° соответственно. Сообщение 176 см. РЖХим, 1957, 37536. А. Грапов

60515. Производные ацетилена. Сообщение 178. β-Цианэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов с ароматическими заместителями. Назаров И. Н., Швехгеймер Г. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 11, 1378—1382

Показано, что цианэтилирование третичных жирноароматич. ацетиленовых спиртов (АС) гладко проходит в присутствии 40%-ного водн. р-ра KOH 20°, 6 час.). Таким образом получены β-цианэтиловые эфиры следующих метиларилэтинилкарбинолов (указаны арил, выход в %, т. кип. °C/*мм*, $n^{20}D$): *n*-толил, 97, 134—136/2, 1,5126; *n*-хлорфенил, 93, 140—141/1, 1,5235; *n*-бромфенил, 90, 153—154/2, 1,5429; *n*-анизил, 97, 157—160/3, т. пл. 65—66 (из бзн.); 3,4-дихлорфенил, 92 158—159/1, 1,5404, и этил-*n*-анизилэтинилкарбинола, 97, 159—161/2, 1,5221. β-Цианэтиловые эфиры этилфенилэтинилкарбинола (выход 97%, т. кип. 127—129°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5116), метилфенилэтинилкарбинола (выход 98% т. кип. 120—123°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5127) и дифенилэтинилкарбинола (выход 99%, т. кип. 188—196°/6 *мм*, т. пл. 84—85°) получены по аналогичной методике в среде диоксана. Полученные β-цианэтиловые эфиры АС действием щел. перекиси водорода в среде ацетона (50°, 5—6 час.) переведены в амиды ф-лы (**I**). Получены следующие соединения (указаны R, R′, R″, выход в %, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C): CH_3, H, CH_3, 76, 197—199/4; CH_3, H, Cl, 86, 73—74 (из эф.+ петр. эф.); CH_3, H, Br, 88, 77—78° (из эф.+ петр. эф.); CH_3, H, OCH_3, 90, —; CH_3, Cl, Cl, 90, 106—108° (из бзл.); C_2H_5, H, H, 82, 194—196/4; C_2H_5, H, OCH_3, 90, —; CH_3, H, H, 80, 189—194/2; C_6H_5, H, H, 92, 117—118 (из бзл.+ петр. эф.).

$$R''(R')C_6H_3{-}CR(C{\equiv}CH)(OCH_2CH_2CONH_2) \quad I$$

β-Цианэтиловые эфиры АС не вступают в р-цию Манниха, а также в р-цию гидратации тройной связи, и полностью осмоляются при попытках алкоголиза нитрильной группы. А. Грапов

60516. Получение диарилированных первично-третичных ацетиленовых гликолей. Робер, Ходкевич, Кадьо (Préparation de glycols primaires-tertiaires acétyléniques diarylés. Robert Nicole, Chodkiewicz Wladyslaw, Cadiot Paul), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1575—1579 (франц.)

Ароматические кетоны легко присоединяются в присутствии KOH к ацетиленовым углеводородам, образуя ацетиленовые диолы; этим путем из диарилкетонов и пропаргилового спирта (**I**) бутин-3-ола-1 (**II**) или пентин-4-ола-1 (**III**) синтезированы соответственно

1,1-диарилбутин-2-диолы-1,4 (**IV**, где Ar, Ar′ = C_6H_5, C_6H_5 (**IVa**); *n*-BrC_6H_4, *n*-BrC_6H_4 (**IVб**); *n*-$CH_3OC_6H_4$, *n*-$CH_3OC_6H_4$ (**IVв**); *n*-BrC_6H_4, C_6H_5 (**IVг**); β-$C_{10}H_7$, C_6H_5 (**IVд**); β-$C_{10}H_7$, *n*-$CH_3OC_6H_4$ (**IVe**); *n*-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, (**IVж**); Ar + Ar′ = *o*-$C_6H_4C_6H_4$-*o* (**IVз**)); 1,1-диарилпентин-2-диолы-1,5 (**V**, где Ar, Ar′=C_6H_5, C_6H_5 (**Va**); *n*-BrC_6H_4, *n*-BrC_6H_4 (**Vб**), *n*-BrC_6H_4, C_6H_5 (**Vв**), β-$C_{10}H_7$, C_6H_5 (**Vг**), β-$C_{10}H_7$, *n*-$CH_3OC_6H_4$, (**Vд**), *n*-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, (**Ve**), Ar + Ar′ = *o*-$C_6H_4C_6H_4$-*o* (**Vж**) и 1,1-дифенилгексин-2-диол-1,6 (**VI**). В некоторых случаях образуются также симметричные замещ. диолы; напр., из **I** и (*n*-$CH_3OC_6H_4)_2CO$ кроме **IVe** хроматографированием на Al_2O_3 выделен 1,2,3,4-тетра-*n*-метоксифенилбутин-2-диол-1,4. **I** реагирует несколько медленнее **II** и в присутствии вдвое большего кол-ва KOH: в тетрагидрофуране (**VII**) р-ция **I** с бензофеноном (**VIII**) завершается в течение 1 часа при 40—60°; в N-метилпирролидоне, диметилацетамиде или диметилформамиде р-ция проходит в течение нескольких минут при 20°; **II** реагирует легко во всех р-рителях. **IVa**, **в**, **д—з** гидрированы в спирте над скелетным Ni в (указано в-во, т. пл. в °C): 1,1-дифенил-, 108; 1,1,-ди-*n*-метоксифенил-, 78; 1-β-нафтил-1-фенил-, 136; 1-β-нафтил-1-*n*-метоксифенил-, 117; 1-*n*-метоксифенил-1-фенил-, 98, 1,1-бифенилен-, 178, бутандиолы-1,4. Смесь 0,01 моля **VIII**, 0,01 моля **I**, 5 *мл* **VII** и 0,07 моля KOH нагревают 50 мин. при 50°, гидролизуют 15—20 *мл* воды и извлекают эфиром **IVa**, выход 94%, т. пл. 150—151° (из CCl_4-бзн.); в **VIII** р-ция длится 3 мин. Аналогично получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): **IVб**, 88, 153 (из хлф.); **IVв**, 54—60, 98 (из CH_3OH); **IVг**, 89, 148 (из CCl_4-ксилола); **IVд**, 90, 144—145 (из CCl_4-ксилола-бзн.); **IVe**, 75, 124—125 (из бзл.); **IVж**, 89, 120 (из хлф.-бзн.); **IVз**, 73—90, 250 (из этилового эф. молочной к-ты). Смешивают 0,005 моля кетона, 1,2 *г* KOH, 5 *мл* **VII** и 0,4 *мл* **II**, через 5—10 мин. приливают 20 *мл* воды и извлекают эфиром (обозначения те же): **Va**, 83, 112 (из бзл.); **Vб**, 83, 121 (из бзл.); **Vв**, 78, 119 (из бзл.); **Vг**, 77, 108 (из бзл.); **Vд**, 59, 109 (из бзл.); **Ve**, 54, 109 (из бзл.); или **Vж**, 77 153 (из толуола); аналогично из **III** получают **VI**, 75. 105 (из бзл.-циклогексана). Д. Витковский

60517. **Синтез смешанных ацилоинов. II. Новая реакция реактива Гриньяра с иминоэфирами циангидринов ароматических альдегидов. Кадзи, Нагасима** (混合アシロイン類の合成研究. 第2報. 芳 族アルデヒドシアンヒドリンイミノエステルに對する Grignard 試薬の新反應. 鍛 健司, 長島弘), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 11, 1250—1253 (японск.)

Действием RMgX (**I**), R = алкил, на ArCHOHC(=NH)OC_2H_5 (**II**) получают ArCHOHCOR (**III**); выход **III** лучше, чем при р-ции $C_6H_5CHOHCN$ с **I**, но здесь одновременно с **III** получается значительное кол-во ArCHOHR (**IV**); однако из $C_6H_5CHOHC(=NH)OC_2H_5$ и C_6H_5MgBr получается бензоин с выходом 51,5%, бензгидрол же не образуется; главная р-ция идет по схеме: **II** + 3**I** → ArCH(OMgX)C(R)=NMgX (**V**) + C_2H_5OMgX + + 2RH; **V** → **III**. Таким путем получают **III** и **IV** (перечисляются X в RX Ar, R, выход **III** в %, т. кип. в °C/*мм* и в скобках т. пл. в °C, т. пл. оксима **III** в °C, выход **IV** в %, т. кип. в °C/*мм*): J, **III**, C_6H_5, CH_3, 35,7, 105—108/7, **IV**, 112, 28.9, 78—82/7, фенилуретан, т. пл. 91—91.5°; J, **III**, C_6H_5, C_2H_5, 41,7, 93—97/4, (32—33), 96,5, **IV**, 24,3, 80—90/4; J, **III**, C_6H_5, C_3H_7, 40,6, 125—134/10, 76, **IV**, 17,6 105—115/10; Br, **III**, C_6H_5, C_4H_9, 55.8, 140—145/11, 96—97, **IV**, 13,7, 120—130/11; J, **III**, *n*-$CH_3OC_6H_4$, CH_3, следы, —, 100, **IV**, (*n*-виниланизол), 42,2, 78—82/7; дибромид, т. пл. 78—79. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 57463. В. Скородумов

60518. **Феноксиуксусная кислота. Эссен, Бетс** (Phenoxyacetic acid. Essen H. van, Beets M. G. J.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 1, 128 (англ.)

К 5 молям фенола в 25%-ном NaOH (11,47 моля) прибавляют р-р 6 молей $ClCH_2COOH$ в 750 *г* воды при 45° (т-ра за 20—30 мин. поднимается до 75—80°), перемешивают при 80° еще 2 часа, добавляют 707 *г* конц. HCl, извлекают C_6H_6, выход $C_6H_5OCH_2COOH$ 82%, т. кип. 170°/3 *мм*, т. пл. 98,2—98,9° (испр.; из водн. CH_3OH). В. Загоревский

60519. **Исследования в ряду α,α-дизамещенных дикарбоновых кислот и их производных. IX. α,α-Дифенил-α′-алкилпимелиновые кислоты и α,α-дифенил-α′-алкилциклогексаноны. Сальмон-Леганьер, Неве** (Recherches dans la série des diacides αα-disubstitués et de leurs dérivés. IX. Les acides αα-diphényl α′-alcoylpiméliques et les αα-diphényl α′-alcoylcyclohexanones. Salmon-Legagneur François, Neveu Cécile), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 400—403 (франц.)

На основе ранее описанного (см. РЖХим, 1956, 61483) метода получения α,α-дифенилдикарбоновых к-т синтезированы α,α-дифенил-α′-метилпимелиновая (**I**) и α,α-дифенил-α′-этилпимелиновая (**II**) к-ты. Циклизацией **I** и **II** получены 2,2-дифенил-6-метилциклогексанон (**III**) и 2,2-дифенил-6-этилциклогексанон (**IV**). К р-ру 0,5 моля Na в 150 *мл* спирта прибавляют 0,5 моля $CH_3CH(COOC_2H_5)_2$, нагревают 1 час, затем сильно охлаждают, прибавляют р-р 0,75 моля $Br(CH_2)_3Br$ (**V**) в 150 *мл* эфира и оставляют на 48 час. при ~—5°; после добавления воды выделяют $Br(CH_2)_3C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$ (**VI**), выход 41,5%, т. кип. 140°/3 *мм*. Обработкой **VI** 48%-ной HBr (по методу, описанному в РЖХим, 1957, 34330) получают α-метил-δ-бромвалериановую к-ту (**VII**) с выходом 79,5%, т. кип. 142°/2 *мм*, этиловый эфир **VII** (**VIII**), т. кип. 108—110°/2 *мм*. Нагревают 0,106 моля $(C_6H_5)_2CHCN$, 0,145 моля $NaNH_2$ и 200 *мл* C_6H_6 до прекращения выделения NH_3, добавляют 0,106 моля **VIII** и кипятят 3 часа; после обработки водой и отгонки C_6H_6 выделяют 30 *г* неочищ. $(C_6H_5)_2C(CN)(CH_2)_3CH(CH_3)COOC_2H_5$, который превращают кипячением 5—6 час. с водно-спирт. KOH в $(C_6H_5)_2C(CN)(CH_2)_3CH(CH_3)COOH$ (**IX**), выход 72%, т. пл. 97° (из 60%-ного сп.). 7 *г* **IX**, 14 *г* KOH, 140 *мл* CH_2OHCH_2OH и 7 *мл* воды нагревают 50 час., добавляют воду, подкисляют, извлекают эфиром, эфир. р-р извлекают р-ром соды и подкислением выделяют **I**, выход 90,3% или 17,1%, считая на **V**, т. пл. 145—146° (из 60%-ного сп.). При омылении **IX** в течение 72 час. выход **I** сильно снижается; при этом образуется небольшое кол-во продукта декарбоксилирования, вероятно, 2-метил-6,6-дифенилкапроновой к-ты, т. пл. неочищ. в-ва 50°. Метилированием **I** $(CH_3)_2SO_4$ получают диметиловый эфир, т. кип. 197°/2 *мм*. 10 *г* **I** и 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 4 часа; перегонка дает **III**, выход 1 *г*, т. кип. 215—260°/2 *мм*, т. пл. 85—86° (из сп.). Ранее указанная (см. РЖХим, 1957, 15310) т. пл. **III** (99—100°) ошибочна. **III** не образует оксима. Конденсацией **V** с $C_2H_5CNa(COOC_2H_5)_2$ в описанных выше условиях получают $Br(CH_2)_3C(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2$ (**X**) с выходом 35,5%, т. кип. 138—140°/2 *мм*. Обработкой HBr и последующей этерификацией **X** превращают в $Br(CH_2)_3CH(C_2H_5)COOC_2H_5$ (**XI**), выход 42%, т. кип. 130°/12 *мм*. Из **XI**, в условиях, описанных для **VIII**, получают $(C_6H_5)_2C(CN)(CH_2)_3CH(C_2H_5)COOH$ (**XII**), выход 69%, т. пл. 114—115° (из 60%-ного сп.), которую омыляют KOH + CH_2OHCH_2OH в течение 72 час.; выход **II** 90,5% (считая на **XII**) или 9—10% по отношению к **V**, т. пл. 153—154° (из 60%-ного сп.). При наличии местного перегревания в процессе омыления, а также при более длительном нагревании выход **II** сильно снижается. Диметиловый эфир **II**, т. кип. 198°/2 *мм*. Из 6 *г* **II** получают 1,5 *г* **IV** (аналогично **III**), т. кип. 200—230°/2 *мм*, т. пл. 88—89° (из сп.). **IV** не дает ни оксима,

ни 2,4-динитрофенилгидразона. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 34331. П. Аронович

60520. Окисление β-ароилпропионовых кислот гипохлоритом натрия. Рейнхеймер, Лист (The oxidation of β-aroyl propionic acids by sodium hypochlorite. Reinheimer John D., List Ellis W., Jr), Ohio J. Sci., 1957, 57, № 1, 26—28 (англ.)

Окислением $ArCOCH_2CH_2COOH$ (I), синтезируемых с целью идентификации ароматич. углеводородов (АУ) (РЖХим, 1955, 11623), действием NaOCl в щел. р-ре по измененному методу (Short и др., J. Chem. Soc., 1936, 319—322), получают ArCOOH (II), которые также служат для идентификации АУ. К 2 *г* NaOH, 40 *мл* 5,25%-ного NaOCl в 100 *мл* воды прибавляют 1 *г* I, нагревают при ~ 100° 20—30 мин., кипятят 30 мин., фильтрат охлаждают до ~20°, пропускают SO_2 (газ) 4—5 мин., получают II [перечисляются исходный АУ, т. пл. соответствующей I в °С, выход II в %, т. пл. II в °С (из сп. или водн. сп.)]: C_6H_6, 116,5—117,5, 64,8, 121,7; $C_6H_5CH_3$, 127—128,5, 69,7, 180,5—181; $C_6H_5C_2H_5$, 107—108,5, 57,6, 111—112; *м*-$C_6H_4(CH_3)_2$, 112—113, 74, 125,1—126,6; *о*-$C_6H_4(CH_3)_2$, 130—131, 91,3, 165,9; кумол, 139,5—141,5, 73,8, 116,6—118; $C_6H_5C_3H_7$, 120,5—122,5, 59,3, 141,4—141,9; мезитилен, 109—109,5, 60,4, 148—150; *трет*-$C_4H_9C_6H_5$, 123,5—125, 82,2 164,1—165,2; *втор*-$C_4H_9C_6H_5$, 95,5—96,5, 54, 92,5—93,5; $C_4H_9C_6H_5$, 111—112,5, 82,6, 101—102; тетралин, 121—122, 60,1, 152,2—153; $C_6H_5C_6H_{11}$, 136—136,5, 96,9, 191—193,5; β-метилнафталин, 165—166, 77, 228,5—230,5; дифенил, 183,5—185, 66,6, 223,5—224,5; нафталин, 172—173, 82,9, 182—183; аценафтен, 209—210, 78,1, 217—217,5; флуорен, 212—213, 52,2, возгоняется.

В. Скородумов

60521. Синтез ряда замещенных фенилпропиоловой кислоты. Ньюман, Мерилл (Synthesis of a series of substituted phenylpropiolic acids. Newman Melvin S., Merrill Stewart H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5549—5551 (англ.)

Описано получение ряда замещ. фенилпропиоловой к-ты $RC_6H_4C{\equiv}CCOOH$ (I) бромированием $RC_6H_4CH{=}{=}CHCOOC_2H_5$ (II) с последующим дегалоидированием действием NaH в бензоле в присутствии небольшого кол-ва абс. спирта (или при действии щелочей или C_2H_5ONa) и омылением образовавшихся $RC_6H_4C{\equiv}CCOOC_2H_5$ (III). Р-р 0,65 моля II (R = H) в 250 *мл* CH_2Cl_2 бромируют (105 *г* Br_2, 15°, 8 час.), отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 300 *мл* сухого C_6H_6, к р-ру быстро прибавляют 1,33 моля NaH, смесь нагревают до кипения, прибавляют 2 *мл* спирта (без нагревания) и через некоторое время еще 2 *мл* спирта. После 3-час. энергичного кипячения разлагают остаток NaH (20 *мл* спирта), смесь охлаждают (~0°), прибавляют 200 *мл* эфира, подкисляют 5%-ным р-ром HCl, прибавляют воду и из органич. слоя получают неочищ. III (R = H), выход 65 *г*, т. кип. 96—108°, $n^{25}D$ 1,5490, и этиловый эфир β-этоксикоричной к-ты, выход неочищ. 39 *г*, т. кип. 108—120°, $n^{20}D$ 1,5385. Омыляют 8 *г* неочищ. III (R = H) (2,2 *г* NaOH, 3 *мл* спирта, 25 *мл* воды) и получают I (R = H), выход 51%, т. пл. 136,9—137,5° (из CCl_4). Аналогично получены: I (R = *о*-Cl) (III (R = *о*-Cl); выход неочищ. 89,5%, т. кип. 110—117°/1—2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5604), выход очищ. через К-соль 54%, т. пл. 132,7—133,8° (из бзл.); I (R = *п*-Cl) (очищена через К-соль), т. пл. 192—193° (разл., из бзл.); I (R = *о*-OCH_3), выход 9%, т. пл. 128—128,4° (разл., из бзл.-лигр.). II (R = *м*-Cl) (из *м*-ClC_6H_4CHO и $CH_2(COOH)_2$) бромируют как обычно, полученный бромид кипятят 3 часа в избытке спирт. р-ра KOH и получают К-соль I (R = *м*-Cl), из которой получают к-ту, выход 52%, т. пл. 144,3—145,1°; III (R = *м*-Cl), $n^{25}D$ 1,5586. К почти кипящему р-ру 132 *г* дибромида, полученного из II (R = *п*-NO_2) в 200 *мл* сухого C_6H_6 прибавляют р-р C_2H_5ONa (из 19 *г* Na в 300 *мл* абс. спирта) с такой скоростью, чтобы избыток основания держался не более нескольких секунд, нагревают 1 час и получают III (R = *п*-NO_2), выход 41 *г*, т. кип. 150—155°/0,2 *мм*, т. пл. 123—123,8° (из сп.). При омылении III (R = *п*-NO_2) в р-ре диоксана действием избытка 10%-ного р-ра NaOH получают II (R = *п*-NO_2), выход 59%, т. пл. 204—205° (разл., из бзл.). 28,7 *г* дибромида из II (R = *м*-NO_2) прибавляют к р-ру 19 *г* NaOH в 170 *мл* воды и 25 *мл* диоксана, нагревают 2 часа (50°), разбавляют равным объемом воды, подкисляют, извлекают $CHCl_3$, экстракт выпаривают до ~75 *мл*, прибавляют Br_2 и оставляют на 3 дня, поддерживая избыток Br_2. Образовавшийся *транс*-*м*-$NO_2C_6H_4CH{=}CBrCOOC_2H_5$ (т. пл. 217°) обрабатывают 30 *мл* 15%-ного р-ра NaOH и получают I (R = *м*-NO_2), выход 38%, т. пл. 143,7—144,4° (из бзл.-лигр.); III (R = *м*-NO_2), т. пл. 58—58,6°. Бромируют II (R = *о*-NO_2) (из к-ты, т. пл. 240—243° (разл., из сп.)) (6 дней, CH_2Cl_2, ~20°), р-р полученного дибромида в абс. C_6H_6 обрабатывают 3 *экв* 5%-ного р-ра C_2H_5ONa и получают I (R = *о*-NO_2), т. пл. 160,5—161° (разл., из воды); III (R = *о*-NO_2), т. пл. 57,3—58,1°. *Транс*-*п*-$CH_3OC_6H_4CH{=}CBrCOOH$ (IV) (т. пл. 188—189°) кипятят в избытке спирт. р-ра KOH (7 час.) и получают I (R = *п*-OCH_3), выход 83%, т. пл. 144—144,4° (из бзл.); III (R = *п*-OCH_3), $n^{22}D$ 1,5675. II (R = *м*-OCH_3) бромируют в кипящем CCl_4, облучая УФ-светом, образовавшийся дибромид обрабатывают 2 дня (~ 20°) спирт. р-ром KOH, полученную *транс*-*м*-$CH_3OC_6H_4CH{=}CBr$-COOH омыляют аналогично IV (4 часа) и получают I (R = *м*-OCH_3), выход 55%, т. пл. 107,8—108,8° (из хлф.-петр. эф.); III (R = *м*-OCH_3), $n^{25}D$ 1,5547.

В. Зарецкий

60522. Получение 1,1-диарилбутин-2-ол-1-овых-4 кислот и соответствующих амидов. Робер, Кадьо (Contribution à l'étude de la préparation des diaryl-1,1 butyne-2-ol-1-oïque-4 et des amides correspondants. Robert Nicole, Cadiot Paul), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1579—1584 (франц.)

Окислением CrO_3 1,1-диарилбутин-2-диолов-1,4 или конденсацией диарилкетонов с пропиоловой к-той (I) в N-метилпирролидоне (II), диметилацетамиде, N-ацетилморфолине, N-диметилпропионамиде, диэтилацетамиде или, лучше всего, в диметилформамиде (III) в присутствии KOH синтезированы 1,1-диарилбутин-2-ол-1-овые-4 к-ты $RR'C(OH)C{\equiv}CCOOH$ (IV, где R = C_6H_5, R' = C_6H_5 (IVа), R = *п*-BrC_6H_4, R' = *п*-BrC_6H_4 (IVб), R = *п*-BrC_6H_4, R' = C_6H_5 (IVв); R = β-$C_{10}H_7$, R' = C_6H_5 (IVг); R = β-$C_{10}H_7$, R' = *п*-$CH_3OC_6H_4$ (IVд); R = *п*-$CH_3OC_6H_4$, R' = C_6H_5 (IVе); R = *п*-$NO_2C_6H_4$, R' = = *п*-$CH_3OC_6H_4$ (IVж); R = *п*-$NO_2C_6H_4$, R' = C_6H_5, (IVз); или R = R' = C_6H_4-C_6H_4 (IVи); конденсацией в тех же условиях соответствующих диарилкетонов с амидом I (Iа) получены амиды IVа, г, е, и, и 1,1-ди-*п*-метоксифенилбутин-2-ол-1-овой-4 к-ты (IVк). IV обычно кристаллизуются с 1 молем воды, удаляемой, вследствие нестойкости IV к нагреванию, сушкой в вакууме над H_2SO_4; очистка IV производится осаждением бензолом из эфирных р-ров, или циклогексаном из хлороформенных. К 5 *мл* II последовательно добавляют при охлаждении 0,35 *мл* I, 1,5 *г* KOH и 0,9 *г* бензофенона (V), через 5 мин. приливают 15—20 *мл* воды, извлекают эфиром, подкисляют и извлекают эфиром IVа, выход 44%, т. пл. 80—85° (разл.); аналогично получают (указано в-во, выход в %): IVб, 66, т. пл. 163° (разл.); IVв, 82; соль S-бензилизотиурония (СБТ), т. пл. 220—230° (из сп.); IVг, 66, т. пл. 80° (разл.); IVд, 68; IVе, 50; IVж, 84; IVз, 64, т. пл. 80—90° (разл.); IVи, 63, т. пл. 190° (разл.). К 0,37 *г* Iа добавляют при охлаждении льдом 0,9 *г* V, 2,5 *мл* III, затем, постепенно, 1,5 *г* KOH, через 10 мин. приливают 25—30 *мл* воды, продукт отделяют, растирают с CCl_4 и получают [указано в-во, выход в % и т. пл.

в °С (из сп.)]: **IVа**, 65, 191; **IVб**, 53, 210; **IVв**, 55, 190; **IVг**, 74, 170; **IVе**, 64, 156; **IVи**, 60, 255; **IVк**, 42, 156.

Д. Витковский

60523. О фотореакциях. V. Синтезы β-лактамов. Кирмзе, Хорнер (Über Lichtreaktionen V: Synthese von β-Lactamen. Kirmse Wolfgang, Horner Leopold), Chem. Ber., 1956, 89, № 12, 2759—2765 (нем.)

Кетены, образующиеся при фотолизе диазокетонов в бензоле, присоединяются к находящимся в реакционной смеси шиффовым основаниям, образуя β-лактамы (**Iа — т**), по схеме: $RCOCN_2R' \rightarrow RR'C{=}CO + N_2$; $RR'C{=}CO + R^2R^3C{=}NR^4 \rightarrow$ **I**; этим путем удается также ввести в р-цию альдокетены, которые вследствие их нестойкости не удается выделить в чистом виде; так дифенилкетен, образующийся из азибензила (**II**) взаимодействием с бензофенонанилом (**III**), бензальанилином (**IV**) или бензальбензиламином (**V**), превращен соответственно в **Iа — в**; а с 2-фенилтиазолином (**VI**) — в аддукт (**VII**); фенилкетен (из бензоилдиазометана) образует с бензтиазолом дифенилуксусную к-ту и неидентифицируемые продукты, а с **III**, **IV**, 4-нитробензальанилином, 4-диметиламинобензальанилином, бензаль-(4-диметиламиноанилином), 4-нитробензальбензиламином или α-пиридинальдегиданилом (т. пл. 40—41° (из петр. эф.), дает **Iг — к**; 4-метоксифенилкетен (из 4-метоксибензоилдиазометана) с **IV** или **V** образует **Iл, м**; 4-хлорфенилкетен (из 4-хлорбензоилдиазометана) с **IV** дает **Iн**; метилкетен (из диазоацетона) с **III** или **IV** дает **Iо, п**, но не реагирует с **VI**; этилкетен (из 1-диазобутанона-2) с **IV** дает **Iр**; метиловый эфир фенилкетенкарбоновой к-ты (из метилового эфира бензоилдиазоуксусной к-ты) с **III** или **IV** образует **Iс, т**. Этиловые эфиры метиленкетенкарбоновой (из диазоуксусного эфира) и кетенкарбоновой (из этилового эфира диазопировиноградной к-ты (**VIII**)) к-т в аналогичных условиях не реагируют с **III** и **IV**; при облучении метанольного р-ра **VIII** получен метилэтиловый эфир малоновой к-ты (**IX** к-та); в водн. тетрагидрофуране в тех же условиях образуется монометиловый эфир **IX**. 4-нитрофенилкетен (из 4-нитробензоилдиазометана) образует с **III** *n*-нитрофенилацетанилид. Сопоставление полученных результатов показывает, что алифатич. альдокетены значительно менее активны, чем фенил- и дифенилкетены и что электрофильные заместители снижают или полностью подавляют способность кетенов к описанной р-ции. 2,22 *г* **II** и 2,57 *г* **III** в 0,1 *л* C_6H_6 освещают ~5 час. кварцевой лампой S 81 (до прекращения выделения N_2), отгоняют в вакууме C_6H_6, остаток растворяют в $CHCl_3$ или C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3, продукт смешивают с 20 *мл* горячего CH_3OH и отделяют **Iа**, выход 72%, т. пл. 190—191° (из сп.). Аналогично получают (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): **Iб**, 71, 161—162 (из *н*-C_4H_9OH), **Iв**, 46, 85—86 (из петр. эф.-циклогексана): **Iг**, 76, 146—147 (из *н*-C_4H_9OH); **Iд**, 74, 134 (из *н*-C_4H_9OH); **Iе**, 78, 148—149 (из *н*-C_4H_9OH); **Iж**, 79, 157—158 (из сп.-бал.); **Iз**, 70, 176—177 (из сп.); **Iи**, 65, 140—141 (из *н*-C_4H_9OH); **Iк**, 56, 162—163 (из сп.); **Iл**, 65, 199 (из толуола), **Iм**, 75—76 (из петр. эф.-циклогексана); **Iн**, 54, 175—176 (из сп.-толуола); **Iо**, 48, 122—123 (из водн. CH_3OH); **Iп**, 47, 113 (из водн. CH_3OH); **Iр**, 24, 122—123 (из CH_3OH); **Iс**, 35, 194—195 (из толуола-CH_3OH) и **Iт**, 14, 158—159 (из воды). При получении **VII** продукт после отгонки C_6H_6 растворяют в толуоле и осаждают петр. эфиром **VII**, т. пл. 156—157° (разл., из циклогексана). К охлажденному р-ру CH_2N_2 приливают по каплям эфирный р-р $COClCOOC_2H_5$ и получают **VIII**, т. пл. 75—76° (из эф.). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 71783.

$$\overline{RR^1CC(R^2)(R^3)N(R^4)CO} \quad \mathbf{I}\text{а — т}$$

а $R = R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = C_6H_5$; б $= R R^1 = R^2 = R^4 = C_6H_5$, $R^3 = H$; в $R = R^1 = R^2 = C_6H_5$, $R^3 = H$, $R^4 = C_6H_5CH_2$; г $R = R^1 = R^2 = R^4 = C_6H_5$, $R^3 = H$; д $R = R^2 = R^4 = C_6H_5$, $R^1 = R^3 = H$; е $R = R^4 = C_6H_5$, $R^2 = n\text{-}NO_2C_6H_4$; $R^1 = R^3 = H$; ж $R = R^4 = C_6H_5$, $R^2 = n\text{-}C_6H_4N(CH_3)_2$, $R^1 = R^3 = H$; з $R = R^2 = C_6H_5$, $R^1 = R^3 = H$, $R^4 = n\text{-}C_6H_4N(CH_3)_2$; и $R = C_6H_5$, $R^2 = n\text{-}C_6H_4NO_2$, $R^4 = C_6H_5CH_2$, $R^1 = R^3 = H$; к $R = R^4 = C_6H_5$, R^2 = α-пиридил, $R^1 = R^3 = H$; л $R^2 = R^4 = C_6H_5$, $R = n\text{-}CH_3OC_6H_4$, $R^1 = R^3 = H$; м $R = n\text{-}CH_3OC_6H_4$, $R^2 = C_6H_5$, $R^1 = R^3 = H$, $R^4 = C_6H_5CH_2$; н $R = n\text{-}C_6H_4Cl$, $R^2 = R^4 = H$, $R^1 = R^3 = H$; о $R = CH_3$, $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = R^4 = C_6H_5$; п $R = CH_3$, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = R^4 = C_6H_5$; р $R = C_2H_5$, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = R^4 = C_6H_5$; с $R = COOCH_3$, $R' = R^2 = R^3 = R^4 = C_6H_5$; т $R = COOCH_3$, $R^1 = R^2 = R^4 = C_6H_5$, $R^3 = H$

Д. Витковский

60524. О фотореакциях. VI. Аддукты азосоединений и кетенов. Хорнер, Шпичка (Über Lichtreaktionen VI: Addukte aus Azoverbindungen und Ketenen. Horner Leopold, Spietschka Ernst), Chem. Ber., 1956, 89, № 12, 2765—2768 (нем.)

Исследованы р-ции дифенилкетена (**I**) или азибензила (**II**) с азодибензоилом (**III**), ω,ω'-азотолуолом (**IV**) или диэтиловым эфиром азодикарбоновой к-ты (**V**). При р-ции эквимолярных кол-в **I** и **III** получается 1,2-дибензоил-3,3-дифенил-1,2-диазациклобутанон-4 (**VI**); аналогичный 1,2-дибензил-3,3-дифенил-1,2-диазациклобутанон-4 (**VII**) получен при фотореакции **II** и **IV**, причем, очевидно, **II** первоначально превращается в **I**, присоединяющийся затем к **IV**. **VI**, присоединяя воду или CH_3OH, превращается в к-ту $C_6H_5CON(NHCOC_6H_5)C(C_6H_5)_2COOH$, т. пл. 133° (из бзл.-петр. эф.), или ее метиловый эфир, т. пл. 142° (из CH_3OH). **VII** восстановлен Na в жидком NH_3 в бензиламид дифенилуксусной к-ты (**VIII**). При р-ции **III** с 2 молями **I** или **V** с 2 молями **II** получены аддукты, имеющие, вероятно, строение 1,2-дибензоил-(**IX**) и 1,2-дикарбэтокси-(**X**)-3,5-дикето-4,4,6,6-тетрафенилгексагидропиридазинов. Взаимодействием **I** с 1 молем **IV** в C_6H_6 синтезировано соединение $C_6H_5CH = NH(CH_2C_6H_5)CO\text{-}CH(C_6H_5)_2$, т. пл. 173° (из CH_3OH), образующееся также при присоединении **I** к бензальбензилгидразону. Полученный ранее (см. Horner L. и др., Liebigs Ann. Chem., 1951, **573**, 17) 1,2,3,3-тетрафенил-1,2-диазабутанон-4 нагреванием с 50%-ным р-ром NaOH гидролизован в азобензол и дифенилуксусную к-ту. 0,01 моля **III** в 20 *мл* C_6H_6 смешивают с 0,01 моля **I** в C_6H_6 и получают **VI**, т. пл. 191°. 0,01 моля **IV** и 0,01 моля **II** в 170 *мл* C_6H_6 освещают кварцевой лампой до прекращения выделения N_2, отгоняют C_6H_6, остаток растворяют в горячем CH_3OH и получают **VII**, выход 2 *г*, т. пл. 154° (из CH_3OH-этилацетата). К взвеси 3 *г* **VII** в 50 *мл* жидкого NH_3 добавляют 1,2 *г* Na, через 2 часа добавляют NH_4Cl, испаряют NH_3, остаток обрабатывают водой и получают **VIII**, выход 0,5 *г*, т. пл. 129° (из сп.). К р-ру 0,01 моля **III** (или **V**) в 20 *мл* C_6H_6 приливают в атмосфере N_2 бензольный р-р 0,02 моля **I** (или **II**), через 30 мин. смесь фильтруют, отгоняют C_6H_6 и получают **IX**, выход 3 *г*, т. пл. 166° (из CH_3OH), или **X**, выход 3 *г*, т. пл. 130° (из CH_3OH).

Д. Витковский

60525. Исследования в ряду дифенилметана. *n*-Бе зилбензиловый спирт и -бензилбензальдегид. Жильбер (Recherches dans la série du diphénylméthane l'alcool et l'aldéhyde P-benzyl-benzyliques. Gilbert Jacques), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1956, № 36, 271—291 (франц.)

Описаны синтез и некоторые р-ции n-$C_6H_5CH_2C_6H_4$-CH_2OH (**I**) и n-$C_6H_5CH_2C_6H_4CHO$ (**II**). Хлорметилированием дифенилметана по способу (C. r. Acad. sci., 1952, **234**, 629) получают $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2Cl$ (**III**) с выходом 38%; из остатка после перегонки **III** выделяют

$CH_2(C_6H_4CH_2Cl)_2$ (**IV**), выход 4%, т. пл. 108° (из сп.), т. кип. 195°/15 *мм*. Р-р 1 моля **III** и 1 моля уротропина в 1 *л* спирта и 600 *мл* воды кипятят 7 час., отгоняют спирт, растворяют в эфире, обрабатывают разб. HCl и фильтрованием выделяют 30 *г* *п*-$C_6H_5CH_2$-$C_6H_4CH_2NH_2 \cdot HCl$, т. пл. 229—230° (из сп.); основание (**V**), т. кип. 143—145°/0,9 *мм*; тозилат, т. пл. 103° (из разб. сп.). Эфир р-р после отделения хлоргидрата **V** нейтрализуют $NaHCO_3$ и перегоняют; получают **II**, выход 50—55%, т. кип. 130—131°/0,5 *мм*; оксим, т. пл. 84° (из петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 233° (из CH_3OH). К р-ру 0,55 моля **II** в 180 *мл* спирта прибавляют (тремя порциями по 15 *г*) 45 *г* KCN в 60 *мл* воды, кипятят 10 час., отфильтровывают KCN, отгоняют спирт, обрабатывают эфиром и перегонкой выделяют *п,п'*-дибензилбензоин, выход 4%, т. кип. 220—260°/0,4 *мм*, т. пл. 82—83° (из петр. эф.). При восстановлении **II** (Zn + HCl) не происходит образования дибензилгидробензоина. На воздухе **II** окисляется в *п*-$C_6H_5CH_2C_6H_4COOH$. **II** конденсируют с ацетоном в условиях, применяемых для получения бензилиденацетона; выход *п*-$C_6H_5CH_2C_6H_4CH{=}CHCOCH_3$ (**VI**) 25%, т. кип. 152—172°/0,3—0,4 *мм*, т. пл. 66—67° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 206—207° (из разб. сп.); одновременно выделяют небольшое кол-во (*п*-$C_6H_5CH_2$-$C_6H_4CH{=}CH)_2CO$ (**VII**). При действии брома на **VI** в $CHCl_3$ получают с колич. выходом *п*-$C_6H_5CH_2C_6H_4$-$CHBrCHBrCOCH_3$, т. пл. 133—134° (из CH_3COOH). К р-ру 12,5 *г* NaOH в 125 *мл* воды + 100 *мл* спирта прибавляют при 20—25° (в 2 приема, через 30 мин.) смесь 0,1 моля **II** и 0,055 моля ацетона, перемешивают 3 часа и на другой день фильтрованием выделяют **VII**, выход 48,3%, т. пл. 114—115° (из CH_3OH); дибромид, т. пл. 219—220° (из CH_3COOH). К смеси 0,22 моля ацетофенона, 11 *г* NaOH, 100 *мл* воды и 50 *мл* спирта прибавляют по каплям 0,216 моля **II** (25°), перемешивают 7 час. и оставляют на 12 час. в холодильнике; выход $C_6H_5CH_2C_6H_4CH{=}CHCOC_6H_5$ 52,5%, т. пл. 90° (из CH_3OH); дибромид, т. пл. 137° (из сп.). Смесь 0,47 моля **II**, 0,49 моля $CH_2(COOC_2H_5)_2$ и 1,5 *г* пиперидина оставляют на 2 суток при ~20°, затем нагревают 10 час. при ~95°; получают *п*-$C_6H_5CH_2C_6H_4CH{=}$ $=C(COOC_2H_5)_2$ (**VIII**), выход 42%, т. кип. 194—196°/0,08 *мм*. При омылении **VIII** выделяют *п*-$C_6H_5CH_2$-$C_6H_4CH{=}C(COOH)_2$ (**IX**), выход 90%, т. пл. 205°; диамид, т. пл. 168—169° (из бзл.). Декарбоксилированием **IX** при 190° получают *п*-бензилкоричную к-ту (**X**), т. пл. 167° (из сп.). 0,058 моля **II**, 0,058 моля $CH_2(COOH)_2$ и 7 *г* пиридина нагревают 2 часа при ~95°; выделяют **X** с выходом 48%; амид, т. пл. 162° (из сп.). Дибромид **X**, т. пл. 189—190°. Действием $C_6H_5CH_2OH$ на хлорангидрид **X** получают *п*-$C_6H_5CH_2$-$C_6H_4CH{=}CHCOOCH_2C_6H_5$ (**XI**), выход 94%, т. пл. 50—51° (из разб. сп.). 0,25 моля **II** и 0,25 моля анилина нагревают 5 час. при 125° и 1 час при 135—140°, отгоняя воду; выход *п*-бензилбензилиденанилина 77%, т. пл. 86° (из 25%-ного сп.). Смесь 19,6 *г* **II**, 20,4 *г* диметиланилина и 36,3 *г* конц. HCl кипятят 12 час., нейтрализуют содой, фильтруют, отгоняют с паром диметиланилин и добавляют спирт; получают *п*-C_6H_5-$CH_2C_6H_4CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (**XII**), выход 80%, т. пл. 117—118° (из ацетона). К р-ру 10,5 *г* **XII** в 150 *мл* воды + 10 *мл* конц. HCl прибавляют 6 *г* PbO_2, 200 *мл* воды и лед, через 3 часа добавляют 25 *г* Na_2SO_4, фильтруют и добавлением 15 *г* Na_2CO_3 осаждают *п*-$C_6H_5CH_2C_6H_4COH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (**XIII**), выход 10 *г*. К 0,25 моля **II** и 0,5 моля фенола медленно прибавляют при охлаждении 13,2 *мл* ~ 90%-ной H_2SO_4, через 24 часа промывают горячей водой, обрабатывают эфиром и $NaHCO_3$ и отгоняют фенол с паром; получают *п*-$C_6H_5CH_2C_6H_4CH(C_6H_4OH)_2$, выход 30%, т. пл. 173° (из бзл.). Через р-р $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2MgCl$ (из 0,142 моля **III**, 5 *г* Mg и 180 *мл* эфира) пропускают 4 часа при 3—9° сухой O_2, разлагают NH_4Cl, отгоняют эфир, отфильтровывают 4,5 *г* (*п*-$C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2)_2$ и перегонкой выделяют **I**, выход 53%, т. кип. 166—169°/2,2 *мм*, т. пл. 43—44°. Кипячением эквимолекулярных кол-в **I** и фталевого ангидрида в толуоле получают *п*-$C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2OOCC_6H_4COOH$, выход 53%, т. пл. 86—87° (из CCl_4). Смешивают 0,01 моля **I**, 0,016 моля N-бромацетамида и 14 *мл* $CHCl_3$, через 24 часа добавляют 5—8 *мл* 0,5 *M* р-ра Na_2HAsO_3, подкисляют разб. H_2SO_4 и выделяют **II** в виде семикарбазона, выход 32%. Действием уротропина на **IV** (см. синтез **II**) получают $CH_2(C_6H_4CHO)_2$ с выходом 40%, т. пл. 85—86° (из бзл.-петр. эф.). П. Аронович

60526. Получение производных 3-фенилсалициламида. Накадзима, Танака, Ова (3-フェニルサルチルアミド誘導體の合成. 中島正太郎, 田中一郎, 大和穂高), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 10, 1211—1213 (японск.; рез. англ.)

При поисках новых аналгетиков синтезированы 2-HO-3-$C_6H_5C_6H_3CONRR'$ (**I**) и 2-HO-3-C_6H_3CONRR (**II**). Р-цией 2-HO-3-$C_6H_5C_6H_3COOC_6H_5$ с $(CH_3)_2NH$ получают **I**, R = R' = CH_3 (**Ia**), выход 95%, т. пл. 101—103° (из хлф.). Аналогично получены **I** (приводятся R, R', выход в %, т. пл. в °C, р-ритель при перекристаллизации): H, H, 92, 139, бзл.; CH_3, H, 92, 144, сп.; C_2H_5, H, 90, 133, бзл.; *изо*-C_3H_7, H, 90, 117, сп.; C_4H_9, H, 72, 69—70, сп.; *изо*-C_4H_9, H, 77, 72—73, эф.; C_6H_{11}, H, 83, 178—179, сп.; $C_6H_5CH_2$, H, 96, 101, сп.; CH_2CH_2OH, H, 92, 127—128, сп.; C_2H_5, C_2H_5, 81, 89, бзл.; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 95, 190—192, сп.; *изо*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 67, 93—94, петр. эф.; C_6H_{11}, C_6H_{11}, 36, 244 (разл.), сп.; $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$, 86, 127, сп.; CH_2CH_2OH, CH_2CH_2OH, 77, 117—118, бзл.; а также **II** (приводятся NRR, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель при перекристаллизации): NC_4H_8, 72, 79, сп.; NC_5H_{10}, 91, 111, бзл.; NC_4H_8O, 77, 132, сп.; $NHNH_2$, 88, 190, сп. В. Скородумов

60527. Изучение реакции конденсации *п*-нитроэтилбензола в присутствии эфиров щавелевой и муравьиной кислот. Крупенникова К. А., Маклецова В. И., Уч. зап. Казахск. ин-та, 1956, **22**, 103—108

Взаимодействие *п*-$NO_2C_6H_4C_2H_5$ (**I**) с $(COOC_2H_5)_2$ (**II**) в присутствии C_2H_5ONa сопровождается образованием $HCOOC_2H_5$ (**III**) и *п*-$O_2NC_6H_4CH(CH_3)COOC_2H_5$ (**IV**) с одновременным выделением H_2, а также смеси (выход 59,35%) пространственных изомеров *п*-$O_2NC_6H_4CH(CH_3)CH(CH_3)C_6H_4NO_2$-*п* (**V**) (**Va**, т. пл. 127°, и **Vб**, т. пл. 254°). Аналогично протекает р-ция **I** с **III**. Строение **Va**, **б** доказано окислением их действием CrO_3 в лед. CH_3COOH до *п*-$NO_2C_6H_4COOH$. Авторы считают, что описанная р-ция имеет радикальный механизм. В. Зарецкий

60528. Синтез 6-нитро-2,3-диметоксибензальдегида. Розентал (Synthesis of 6-nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyde. Rosenthal Arthur F.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 89 (англ.)

В связи с синтезом соединений, родственных мескалину, предлагается метод получения 6-NO_2-2,3-$(CH_3O)_2C_6H_2CHO$ (**I**). 6-нитро-*о*-ванилин (**II**), свежеполученный из 0,21 моля бензолсульфоната **II** (т. пл. 154—155°), кипятят с 90 *мл* $CHCl_3$, 15 *мл* CH_3J и 21 *г* Ag_2O, фильтруют, р-р промывают 10%-ным NaOH (2 × 50 *мл*), водой и выпаривают досуха, выход **I** 22%, т. пл. 109—110,5° (из CH_3OH). В. Скородумов

60529. О реакции ацетанилида с хлоралем. Ясуэ, Такаи (アセトアニリドとクロラールの反應について. 安江政一, 高井孝治), 名古屋市立大學藥學部紀要. Нагоя-сирицу дайгаку якугакубу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School, 1956, № 4, 23—25 (японск.)

При р-ции 48 *г* ацетанилида (**I**) с 24 *г* хлораль-

гидрата (**II**) в 160 *мл* конц. H_2SO_4 при 70° в течение 5 час. образуется 3 *г* *п*-$CH_3CONHC_6H_4CHClCCl_3$ (**III**), т. пл. 206—207° (из сп.), и 8,5 *г* сульфаниловой к-ты (**IV**). Ведение р-ции между 27 *г* **I**, 17 *г* **II** в 200 *мл* конц. H_2SO_4 при 20—35° в течение 10 дней несколько увеличивает выход **III** (3,5 *г*), одновременно получено 11 *г* **IV** и немного в-ва с т. пл. 275°, желаемый продукт (*п*-$CH_3CONHC_6H_4)_2CHCCl_3$ (**V**) (аналог ДДТ), не получен. Р-ция 42 *г* **I**, 60 *г* **II** в 150 *мл* конц. H_2SO_4 в присутствии 30 *г* P_2O_5 и 21 *г* $POCl_3$ (15—25°, 20 дней) привела к **III**, выход 21 *г*, и к 0,8 *г* в-ва с т. пл. 267°; **III**, по-видимому, имеет примесь небольшого кол-ва **V**. В-во с т. пл. 239—246°, полученное ранее конденсацией **I** со **II** при обычной т-ре (Burger A. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1725—1726), является, по-видимому, неочищ. **V**. Кислотный гидролиз **III** (кипячение 2 часа с 20%-ной HCl) дал *п*-$NH_2C_6H_4CHOHCCl_3$, т. пл. 100—110° (из бзл.); при кипячении его в эфире с $(CH_3CO)_2O$ (2 часа) получен *п*-$CH_3CONHC_6H_4$-$CHOHCCl_3$, т. пл. 214° (из 60%-ного сп.). Кипячение **III** со спирт. NaOH привело к в-ву с т. пл. 255—256° (разл.; из сп.).

Л. Яновская

60530. Физиологически активные соединения. I. Хлоргидраты β-аминоэтиловых эфиров метилзамещенных бензиловых кислот. Смит, Бьюлер, Наяк (Physiologically active compounds. I. Hydrochlorides of β-aminoethyl esters of methyl-substituted benzilic acids. Smith Hilton A., Buehler C. A., Nayak K. V.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1423—1425 (англ.)

В поисках новых лекарственных средств синтезированы $RR'C(OH)COOCH_2CH_2NR''_2 \cdot HCl$ (**I**, **II** — к-та), где $R'' = C_2H_5$, $NR''_2 = C_5H_{10}$. **I** получают описанному методу (Blicke, Grier, J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 1725). Экв. кол-ва **II** и $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ в *изо*-C_3H_7OH (5 *л* на 1 моль **II**) кипятят 12 час., осадок растворяют в миним. кол-ве кипящего спирта, по охлаждении прибавляют эфир, получают **I** ($R'' = C_2H_5$) (приводятся R, R′, выход в %, т. пл. в °C): C_6H_5, 2-$CH_3C_6H_4$ (**Iа**), 71,9, 180—181; C_6H_5, 3-$CH_3C_6H_4$ 83,2, 173—174; C_6H_5, 4-$CH_3C_6H_4$ (**Iб**), 80,7, 175—176; C_6H_5, 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3$ (**Iв**), 77,9, 191—192,5; C_6H_5, 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 50,1, 168,5—170; C_6H_5, 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, —, 165,5—166,5; C_6H_5, 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, 82,5, 214,5—215,5 (разл.); C_6H_5, 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 89,8, 193—194; C_6H_5, 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 69,7, 185—186; C_6H_5, 2,3,4-$(CH_3)_3C_6H_2$, 77,9, 192,3—193,5; C_6H_5, 2,3,5-$(CH_3)_3C_6H_2$, 71,9, 189,5—191; C_6H_5, 2,3,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, —, 221,5—223 (разл., из CH_3OH); C_6H_5, 2,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2$, —, 183—184,5; C_6H_5, 2,4,6-$(CH_3)_3$-C_6H_2, 93,4, 213—214 (разл.); C_6H_5, 3,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2$, 67,4, 204,5—205,5; C_6H_5, 2,3,4,5-$(CH_3)_4C_6H$ (**Iг**), 70,6, 207—208 (разл.); C_6H_5, 2,3,4,6-$(CH_3)_4C_6H$, 86,9, 225—226 (разл.); C_6H_5, 2,3,5,6-$(CH_3)_4C_6H$, 84,7, 214—215 (разл.); C_6H_5, $(CH_3)_5C_6$, 50,5, 225—226 (разл.); 2-$CH_3C_6H_4$, 2-$CH_3C_6H_4$ (**Iд**), 73,6, 175,5—176,5; 3-$CH_3C_6H_4$, 3-$CH_3C_6H_4$ (**Iе**), 75,5, 190—191; 4-$CH_3C_6H_4$, 4-$CH_3C_6H_4$, 83,4, 172—173; 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 89,2, 199—200, а также **I** ($NR'' = C_5H_{10}$) (приводятся те же значения): 2-$CH_3C_6H_4$, 2-$CH_3C_6H_4$, 47, 170—171; 3-$CH_3C_6H_4$, 3-$CH_3C_6H_4$, 58, 195—196. **Iа**, **Iд** и **Iе**, особенно **Iд** по сравнению с атропином более активны по отношению к действию антихолинэстеразных соединений. Наиболее обещающими в отношении антиспазматич. действия оказались **Iг**, и особенно **Iб**; соединения **Iв** и **Iд** расширяют зрачок, но последний обладает раздражающим действием.

В. Скородумов

60531. Синтез некоторых производных бифенила. Литвиненко Л. М., Греков А. П., Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1956, **76**, 113—117

2-CH_3-4-$NH_2C_6H_3C_6H_4CH_3$-2′ (**I**) синтезирован дезаминированием (ДА) 2-CH_3-4-$NH_2C_6H_3C_6H_3CH_3$-2′-NO_2-4′ (**II**) и восстановлением образующегося 2-CH_3-4-NO_2-$C_6H_3C_6H_4CH_3$-2′ (**III**); ДА диазотированного **II** проходит гладко при действии спирта в присутствии Cu_2O или при действии H_3PO_2; применение спирта приводит к 2-CH_3-4-$C_2H_5OC_6H_3C_6H_4CH_3$-2′-NO_2-4′ (**IV**). К р-ру 0,7 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* конц. H_2SO_4 при 10—15° приливают р-р 2 *г* **II** в 24 *мл* лед. CH_3COOH (< 20°), при охлаждении прибавляют 64 *мл* спирта, медленно нагревают до 80°, выдерживают 1 час, остаток после выпаривания при ~ 100° подщелачивают 10%-ным NaOH, постепенно добавляют большой объем воды, получают **IV**, выход 58%, т. пл. 67—68° (из водн. CH_3OH). Диазораствор из 3,4 *г* **II**, 23 *мл* лед. CH_3COOH, 1,3 *г* $NaNO_2$ и 9 *мл* H_2SO_4 выдерживают 30 мин., за 20 мин. выливают на взвесь 4 *г* Cu_2O в 35 *мл* абс. спирта, разогревание до 50°, кипятят 1 час, фильтрат упаривают, подщелачивают 10%-ным NaOH, извлекают эфиром, эфир отгоняют, получают 2,6 *г* неочищ. **III**, густой сироп. 0,25 *г* **II** растворяют в смеси 0,5 *мл* конц. HCl, 1 *мл* лед. CH_3COOH и 4 *мл* воды, быстро охлаждают до 0°, постепенно прибавляют 0,08 *г* $NaNO_2$ в небольшом кол-ве воды, фильтрат выливают при 0° в смесь 2 *г* $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ и 2 *мл* конц. HCl, через 24 часа при 20° подщелачивают, экстрагируют эфиром, получают ~ 0,2 *г* неочищ. **III**. 2,6 *г* неочищ. **III** и 26 *мл* спирта кипятят до растворения основной части, прибавляют 1,7 *мл* 100%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ (**V**) и скелетный Ni; после замедления бурной р-ции прибавляют 1,7 *мл* **V** и катализатора, повторяя эту операцию, пока при интенсивном кипении не прекратится выделение N_2; фильтрат после очистки углем упаривают, остаток экстрагируют кипящей HCl (1 : 1), из экстракта получают хлоргидрат (ХГ) **I**, выход 1,3 *г*, т. пл. 180—185° (из разб. HCl, переосаждение из CH_3OH эфиром); основание **I** (из ХГ кипящим NH_4OH), т. пл. 75—76° (из водн. CH_3OH).

В. Скородумов

60532. О *п*-цимоле и его производных. Сообщение II. О синтезе ароматических аминов из галоидопроизводных и амида натрия. Штрубелль, Баумгертель. (Über *p*-Cymol und seine Derivate. II. Mitteil. Notiz über die Synthese von aromatischen Aminen aus Halogenverbindungen und Natriumamid. Strubell Wolfgang, Baumgärtel Horst), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 649—651 (нем.)

При действии $NaNH_2$ (**I**) на 2-бром-*п*-цимол (**II**) получена смесь 2-(**III**) и 3-амино-*п*-цимолов (**IV**). Присутствие Cu-производных 1,3-дикетонов (МДК) повышает выход смеси **III** и **IV** при значительном снижении выхода **IV**. 213 *г* **II** и 40 *г* **I** постепенно нагревают до 190° и выдерживают 15 мин., после медленного охлаждения непрореагировавший **I** разлагают осторожным прибавлением воды, фильтрат перегоняют с водяным паром, получают смесь **III** и **IV**, выход 55%, содержание **IV** ~ 40%; проведение р-ции в присутствии 0,3 *г* МДК повышает выход **III** и **IV** до 78% при снижении выхода **IV** до 20%. **III**, т. кип. 112—115°/10 *мм*; **IV**, т. кип. 103—110°/10 *мм*. **III** и **IV** идентифицируют в виде ацетильных производных, т. пл. 72 и 114° соответственно. Аналогично, из 40 *г* **I** и 172 *г* *о*- или *п*-$BrC_6H_4CH_3$ получают *о*- или *п*-$CH_3C_6H_4NH_2$, выход 35%. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 51190.

В. Скородумов

60533. Синтез фенадона. Магидсон О. Ю., Федосова В. М., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 3, 25—28

Предлагается простой способ получения аналгетика фенадона $(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2C(C_6H_5)_2COCH_2CH_3 \cdot HCl$ (**I**, основание **Iа**). К 300 *г* $CH_2{=}CHCH_2Cl$ за 40 мин. при 25—30° прибавляют 600 *г* H_2SO_4 *d* 1,8—1,82, выдерживают при 25—30° 1 час, выливают в 4,5 *л* воды, отгоняют 1500 *мл*, к отгону прибавляют 900 *г* K_2CO_3, водн. слой извлекают 100 *мл* $C_2H_4Cl_2$ (**II**), отгоняют р-ритель, остаток присоединяют к отделенному маслу,

получают неочищ. $CH_3CHOHCH_2Cl$ (III), выход 90%. К 546 *г* 37%-ного $(CH_3)_2NH$, 300 *г* 40%-ного NaOH при < 40° прибавляют 300 *г* **III**, перемешивают 30 мин., прибавляют 150 *мл* 40% NaOH, оставляют на 12 час., верхний слой высушивают NaOH, перегонкой получают $(CH_3)_2NCH_2CHOHCH_3$ (**IV**), выход 51%, т. кип. 120—125°. К р-ру 80 *г* $(CH_3)_2NH$ в 75 *мл* CH_3OH прибавляют за 1 час 109 *г* CH_3CHCH_2O при 4—7°, нагревают за 3 часа до 73°, разгонкой получают **IV**, выход 78%. К 380 *г* $SOCl_2$ в 730 *мл* **II** по каплям за 1—1,5 часа при 30° прибавляют 250 *г* **IV**, кипятят 2 часа, по охлаждении осадок промывают **II**, получают $(CH_3)_2NCH_2CH_2ClCH_3 \cdot HCl$ (**V**), выход 88%. Из 1170 *г* $C_6H_5CH_2CN$ по ранее описанному методу (Hoch, C. r. Acad. sci., 1933, **197**, 740; Schultz и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 188a, 2454) получают $(C_6H_5)_2CHCN$ (**VI**), выход 65,7%, т. пл. 74—75° (из *изо*-C_3H_7OH). Размешивают 0,31 моля **VI**, 1,16 моля порошка NaOH и 0,45 моля **V** при самопроизвольном повышении т-ры до 50—60°, нагревают при 90—100° 7 час., охлаждают, прибавляют 50 *мл* воды, извлекают 100 и 50 *мл* C_6H_6, экстракт промывают 50 *мл* 20%-ной HCl, к водн. кислому р-ру прибавляют 40 *мл* 40%-ного NaOH, извлекают 150 *мл* C_6H_6, высушивают, отгоняют р-ритель, получают 85 *г* смеси $(C_6H_5)_2C(CN)CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2$ (**VII**) и $(C_6H_5)_2C(CN)CH(CH_3)CH_2N(CH_3)_2$ (**VIII**); обрабатывают 60 *мл* бензина (60—80°), нерастворенный **VII** высушивают, от фильтрата отгоняют р-ритель, к остатку прибавляют спирт. р-р HCl, отделяют хлоргидрат **VIII**, отгоняют спирт, из р-ра остатка в воде выделяют основание, извлекают C_6H_6, отгоняют р-ритель, остаток разделяют бензином, как указано выше, получают **VII**, общий выход 53,3%, т. пл. 88—90°. К р-ру C_2H_5MgBr из 10 *г* Mg, 50 *г* C_2H_5Br и 100 *мл* эфира прибавляют 80 *г* **VII** и 70 *мл* ксилола, нагревают при 55—60° 3 часа, оставляют на 12 час., разлагают 10% HCl при охлаждении, нагревают до 115° (в отгоне 120 *мл* смеси эфира и ксилола и 30 *мл* воды), из остатка по охлаждении получают бромгидрат **Iа**, выход 98 *г*, т. пл. 224°; растворяют в 700 *мл* воды, очищают с 1 *г* угля, прибавляют 50 *мл* NH_4OH, получают **Iа**, выход 84,4%, т. пл. 77°. Действием 35 *мл* 30% HCl в спирте на р-р **Iа** в 40 *мл* спирта получают **I**, выход 89,4%, т. пл. 229—231°. В. Скородумов

60534. Конденсация анилина, *о*-толуидина и их N-моноалкилзамещенных производных с формальдегидом в кислой среде. Получение симметричных диаминодиарилметанов. Федотова О. Я., Аскаров М. А., Лосев И. П., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 775—780

Выяснены оптимальные условия образования диаминодифенилметанов $(4\text{-}RHN\text{-}3\text{-}R'C_6H_3)_2CH_2$ (**Iа — и**, где **а** $R = R' = H$; **б** $R = C_2H_5$, $R' = H$; **в** $R = H$, $R' = CH_3$; **г** $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$; **д** $R = C_3H_7$, $R' = CH_3$; **е** $R = C_4H_9$, $R' = CH_3$; **ж** $R = C_5H_{11}$, $R' = CH_3$; **з** $R = C_6H_{13}$, $R' = CH_3$; **и** $R = C_8H_{17}$, $R' = CH_3$. **Iа — и** получали из ариламинов или N-алкилариламинов с CH_2O в присутствии HCl. В охлажд. до 13—15° р-р 150 *г* этил-*о*-толуидина в 90 *мл* 36%-ной HCl и 0,2 *л* воды постепенно приливают 40,5 *мл* 37%-ного р-ра CH_2O, оставляют на 1 час при 40°, нагревают 4 часа при 50°, подщелачивают и отделяют 1 *г*, выход 96%, т. пл. 93° (из CH_3OH). Аналогично получают [указано в-во, выход в %, т. пл. в °С (из CH_3OH) или т. кип. в °С/*мм*]: **Iа**, 59, 89; **Iб**, 70, 252/3; **Iв**, 85, 155; **Iд**, 82, 54; **Iе**, 83, 62; **Iж**, 79, 298/2; **Iз**, 80, 30; **Iи**, 81, 318/4. Д. Витковский

60535. Новый синтез *трет*-β-хлоралкиламинов. Синтез β-хлоралкиламинометилгидрохинонов. Уэтерби, Темпл, Берк (A new approach to tertiary β-chloroalkylamines. Synthesis of β-chloroalkylaminomethylhydroquinones. Weatherbee Carl, Temple Richard, Burke W. J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 10, 1138—1141 (англ.)

С целью получения в-в, обладающих антимиотич. активностью, нагреванием $SOCl_2$ с $2,5\text{-}(OH)_2C_6H_3CH_2\text{-}NRR'$ (**Iа — в**) или $2,5\text{-}(OH)_2C_6H_2(CH_2NRR')_2$ (**IIа — г**, где **а** $R = R' = CH_2CH_2OH$; **б** $R = R' = CH_2CHOHCH_3$; **в** $R = CH_3$, $R' = CH_2CH_2OH$; **в** $R = C_2H_5$, $R' = CH_2CHOH\text{-}CH_3$), синтезированы соответственно **I** (**д—з**) и **II** (**д — з**), где **д** $R = R' = CH_2CH_2Cl$; **е** $R = R' = CH_2\text{-}CHClCH_3$; **ж** $R = CH_3$, $R = CH_2CH_2Cl$; **з** $R = C_2H_5$, $R' = CH_2CHClCH_3$. **Iа — в** получены конденсацией гидрохинона (**III**), CH_2O и *бис*-(β-оксиэтил)- (**IVа**), *бис*-(β-оксипропил)- (**IVб**) или N-(β-оксиэтил)-метил- (**IVв**) аминов в эквимолярных соотношениях; **IIа — г** получены конденсацией **III** с удвоенными кол-вами CH_2O и **IVа — в** или N-(β-оксиэтил)-этиламина. Аналогично из **I**, CH_2O и N-(β-оксипропил)-циклогексиламина синтезированы 2-(**V**) и 2,5-*бис*- (**VI**) (β-оксипропилциклогексиламинометил)-гидрохиноны. **IIд** нагреванием с морфолином превращен в 2,5-*бис* (морфолинометил)-гидрохинон (**VII**). Предположено, что в соединениях **Iд — з** и **IIд — з** в результате образования внутреннего комплекса создается 6-членный цикл с участием N и H. К 0,4 моля 37%-ного CH_2O в 50 *мл* CH_3OH приливают по каплям при 10° 0,4 моля **IIд** в 20 *мл* CH_3OH, добавляют 0,4 *г* **III**, смесь оставляют в темноте на 18 час. при 25—28° или кипятят 2 часа, отгоняют при 40—50° р-ритель и получают **Iа**, выход 60%, т. пл. 149—150° (из сп.-этилацетата); пикрат, т. пл. 202—203° (из сп.). Аналогично получают [указано в-во, выход в % и т. пл. в °С (из сп.-этилацетата)] **Iб**, 60, 171—172; **Iв**, 43, 134—135; **V**, 31, 137—139 (из ацетона); **IIа**, 23, 135—136; **IIб**, 50, 188—189; **IIв**, 28, 111—112; **IIг**, 23, 115—116 и **VI**, 5, 197—198. К 0,04 моля **Iа — в** приливают при охлаждении 10 *мл* $SOCl_2$, нагревают до 35°, добавляют еще 5 *мл* $SOCl_2$, через 30 мин. отгоняют $SOCl_2$, остаток растворяют в 0,1 *л* воды, приливают по каплям 2-аминоэтанол и отделяют **Iд**, выход 65%, т. пл. 123—125° (из петр. эф.-$CHCl_3$), **Iе**, выход 43%, т. пл. 183—184° (разл., из $CH_3OH\text{-}CCl_4$) или **Iж**, выход 45%, т. пл. 158° (разл., из $CH_3OH\text{-}CHCl_3$). К 3,1 *г* **IIа — г** приливают по каплям 16,5 *г* $SOCl_2$, кипятят 15 мин., продукт смешивают с 0,2 *л* воды, фильтруют и выделяют (обозначения те же): **IIд**, 82, 164—164,5 (из петр. эф.-$CHCl_3$); хлоргидрат, т. пл. 210—215° (разл.); **IIе**, 72, 191—192 (разл., из сп.-этилацетата); **IIж**, 65, 212—216 (разл., из $CHCl_3$-сп.) или **IVг**, 79, 152—153 (разл., из сп.). 2 *г* **Iа** в 10 *мл* морфолина кипятят 24 часа, отгоняют р-ритель, приливают 15 *мл* спирта и отделяют **VII**, выход 15%, т. пл. 205—206° (из CH_3OH). Д. Витковский

60536. О реакционной способности диамидов. XI. Синтез производных α-амино-4-диалкиламинодифенилметана. Стефанович, Стефанович (О реакционим способностима бисамида. XI. Синтеза деривата α-амино-4-диалкиламино-дифенилметана. Стефановић Ђорђе, Стефановић Милутин), Гласник Хем. друштва, 1956, **21**, № 4, 207—212 (сербо-хорв., рез. англ.)

В ходе работ (сообщение IX, РЖХим, 1957, 19130) по выяснению реакционной способности ароматич. бисамидов $ArCH(NHCOCH_3)_2$ (**I**) найдено, что **I** при нагревании с $C_6H_5NR'R''$ (**II**) образуют $4\text{-}CH_3CONHCH\text{-}(Ar)C_6H_4NR'R''$ (**III**), которые после гидролиза превращаются в $NH_2CH(Ar)C_6H_4NR'R''$ (**IV**); в присутствии $(CH_3CO)_2O$ (**V**) наряду с **III** получаются производные трифенилметана. **IV** обладают местноанестетич. действием. 0,1 моля **I**, $Ar = C_6H_5$ и 0,3 моля **II** ($R' = R'' = CH_3$) нагревают 2,5 часа при 210°, сплав растирают, экстрагируют 200 *мл* эфира, остаток промывают 50 *мл* эфира, получают **III** ($Ar = C_6H_5$,

$R' = R'' = CH_3$) (**IIIa**), выход 97%, т. пл. 153—154° (из сп.). Аналогично (2—3 часа, 210—230°) получают **III** [перечисляются Ar, R', R'', выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: C_6H_5, CH_3, C_2H_5, 86,9, 128; 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$, CH_3, CH_3 (0,02 моля **I**, 0,1 моля **II**), 96, 182; 4-$CH_3OC_6H_4$, CH_3, CH_3, 85, 176; 2-$CH_3OC_6H_4$, CH_3, CH_3, 92,7, 179; 4-$CH_3C_6H_4$, CH_3, CH_3, 86,8, 163—164; C_6H_5, C_2H_5, C_2H_5, (0,1 моля **I**, 0,2 моля **II**), 230, 64,2, 96. 0,05 моля **I** ($R = C_6H_5$), 0,15 моля **II** ($R' = R'' = CH_3$) и 20 *мл* **V** нагревают 2 часа при 160°, отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют 100 *мл* эфира и промывают 50 *мл* эфира, выход **IIIa** 38,1%; из эфир. р-ра выделяют 4,4'-[$(CH_3)_2NC_6H_4]_2CHC_6H_5$, выход 43,6%, т. пл. 102° (из сп.). 20 *г* **IIIa** и 40 *мл* конц. HCl нагревают 2 часа при 150°, получают дихлоргидрат (ДХГ) **IV** ($Ar = C_6H_5$, $R' = R'' = CH_3$) (основание — **IVa**), выход 82,9%, т. пл. 226—230° (из воды). Из 20 *г* ДХГ и 150 *мл* 10%-ного NaOH получают **IVa**, выход 92,6%, т. пл. 82—83°; монотартрат, т. пл. ~235° (из сп.); моноацетат, т. пл. 142° (из сп.). В. Скородумов

60537. **Об органических N-окисях, в частности об ароматических N-окисях. Колонна** (Contributo alla conoscenza degli N-ossidi organici con particolare riferimento agli N-ossidi aromatici. Colonna M.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1957, **15**, № 1, 1—24 (итал.)

Обзор работ по строению и свойствам ароматич. N-окисей и N-окисей гетероциклов, обладающих ароматич. характером. Библ. 78 назв. В. Загоревский

60538. **Синтез некоторых гидразонов. Фудзикава, Яги, Яги, Нисимото** (各種 Hydrazone 系化合物の合成. 藤川福二郎, 八木代志子, 八木順一, 西本正巡), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 11, 1326—1328 (японск.; рез. англ.)

Для испытания антибактериальной активности получен ряд замещ. гидразонов (ГД) альдегидов и кетонов действием $RCONHNH_2$ (**I**) (где $R = CH_2CN$ (**Ia**), C_6H_5 (**Iб**), 2-HOC_6H_4 (**Iв**), 4-HOC_6H_4 (**Iг**) или 4-$NH_2C_6H_4$ (**Iд**)) на 2,4-$(RO)_2$-6-$CH_3C_6H_2CHO$ (**II**) (где R = H (**IIa**) или CH_3 (**IIб**)), 2,4-$(HO)_2$-3,6-$(CH_3)_2C_6HCHO$ (**III**), 2,4-$(HO)_2$-6-$C_3H_7C_6H_2CHO$ (**IV**), 2,4-$(HO)_2$-5-ROOC-o-CH_3C_6HCHO (**V**) (где $R = CH_3$ (**Va**) или *изо*-C_4H_9 (**Vб**)), 2,4-$(HO)_2$-5-C_6H_2CHO (**VI**), где $R = C_4H_9$ (**VIa**), *изо*-C_5H_{11} (**VIб**) или C_6H_{13} (**VIв**), 2,4-$(HO)_2$-3-Cl-5-R-C_6HCHO (**VII**), где $R = C_2H_5$ (**VIIa**), C_4H_9 (**VIIб**) или *изо*-C_5H_{11} (**VIIв**), d-усниновую к-ту (**VIII**). Приводятся **I, II—VIII**, т. пл. ГД в °C: **Ia, IIa**, 183—184 (разл.); **Ia, IIб**, 180—181,5; **Ia, IV**, 174,5 (разл.); **Ia, Va**, 186—187,5; **Ia, VIв**, 162—164; **Ia, VIIa**, 182—184 **Ia, VIIб**, 180 (разл.); **Ia, VIIв**, 186—187; **Ia, VIII**, 182—183; **Iб, IIa**, 210—211,5; **Iб, IIб**, 159—160,5; **Iб, III**, 229; **Iб, IV**, 225—227; **Iб, Va**, 239 (разл.); **Iб, Vб**, 203—205; **Iб, VIa**, 221—223; **Iб, VIб**, 247; **Iб, VIв**, 217—218; **Iб, VIII**, 222 (разл.); **Iв, IIa**, 257—258 (разл.); **Iв, IIб**, 202—204; **Iв, III**, 246—246,5; **Iв, Vб**, 220—221; **Iв, VIa**, 223—224,5; **Iв, VIб**, 240; **Iв, VIв**, 223—225; **Iв, VIII**, 241 (разл.); **Iг, IIa**, 275 (разл.); **Iг, III**, 286—287 (разл.); **Iг, IV**, 240—241; **Iг, Vб**, 236—238 (разл.); **Iг, VIa**, 285 (разл.); **Iг, VIв**, 242—244; **Iг, VIII**, 234 (разл.); **Iд, IIa**, 248 (разл.); **Iд, III**, 271—273 (разл.); **Iд, VIa**, 227 (разл.); **Iд, VIв**, 230—232 (разл.); **Iд, VIII**, 202 (разл.). В. Скородумов

60539. **Реакция окисления гидразинов. I. Новый синтез хлорангидридов кислот. Карпино** (Oxidative reactions of hydrazines. I. A new synthesis of acid chlorides. Carpino Louis A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 96—98 (англ.)

Показано, что при пропускании Cl_2 в насыщ. HCl р-ры гидразидов к-т в CH_3NO_2, $C_2H_5NO_2$ или CH_2Cl_2 образуются с хорошими выходами хлорангидриды соответствующих к-т RCOCl (**I**); этим путем получены **I**, где $R = C_6H_5$ (**Ia**), $C_6H_5CH_2$ (**Iб**), *м*-$NO_2C_6H_4$ (**Iв**), *n*-$NO_2C_6H_4$ (**Iг**), *o*-ClC_6H_4 (**Iд**), $(CH_3)_2CH$ (**Ie**), *н*-$C_{11}H_{23}$ (**Iж**), *n*-$C_6H_4COOCH_3$ (**Iз**), и хлорангидрид янтарной к-ты (выход 48%); аналогично синтезирован C_6H_5COBr. При р-ции бензгидразида (**II**) с Br_2 в насыщ. HBr р-ре CH_3NO_2 получен неустойчивый на воздухе и при перекристаллизации трибромид бензгидразидия $C_6H_5CONHNH_3^+Br_3^-$ (**III**), гидролизованный в C_6H_5COOH, выделенную в виде анилида. Аналогичный трийодид $C_6H_5CONHNH_3^+J_3^-$ (**IV**) значительно устойчивее **III**. Хлоргидрат (ХГ) бензилкарбазиновой к-ты при обработке Cl_2 в насыщ. HCl р-ре CH_2Cl_2 вместо бензилового эфира хлормуравьиной к-ты дает с 76%-ным выходом хлористый бензил. Бензиловый эфир бензоилазомуравьиной к-ты при действии HBr в CH_3COOH превращается в бромгидрат **II**, т. пл. 215—217° (из сп.-CH_3NO_2). При нагревании диметилового эфира изофталевой к-ты с $N_2H_4 \cdot H_2O$ получен с незначительным выходом *n*-карбметоксибензгидразид, т. пл. 204—205° (из CH_3NO_2-диметилформамиды). Р-р 13,6 *г* **II** в 0,2 *л* CH_3NO_2 насыщают HCl, пропускают в смесь в течение ~30 мин. Cl_2, р-р перегоняют и получают **Ia**, выход 71,1%. Аналогично получают (указано в-во, выход в %): **Iв**, 62,5; амид, т. пл. 139,5—140,5°; **Iд**, 74, т. кип. 143—148°/12 *мм*, $n^{22}D$ 1,5714; Iз, 78,6; диметилтерефталат, т. пл. 141—143°, и **Iж**, 66,7, т. кип. 143—148°/12 *мм*. К охлаждаемой (CO_2-ацетон) взвеси 0,075 моля ХГ фенацетгидразида в 0,2 *л* CH_3NO_2 приливают 50 *мл* CH_3NO_2, насыщают Cl_2, прекращают охлаждение, оставляют смесь до конца р-ции при 0°, пропускают (—10°, 2—3 мин.) Cl_2 и выделяют (см. выше) **Iб**, выход 65,6%, т. кип. 98—99°/22 *мм*, $n^{24}D$ 1,5317. Этим способом получают **Iг**, выход 78,9%, т. кип. 96—97°/0,1 *мм*; **Ie**, выход 62,5%, т. кип. 90—91°. Р-р 0,1 моля **II** в 0,2 *л* CH_2Cl_2 насыщают HBr, приливают 0,2 моля Br_2, выливают на лед и из органич. слоя выделяют C_6H_5COBr, выход 48%, т. кип. 48—50°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,5868. Р-р 3,4 *г* **II** в 25 *мл* CH_3NO_2 насыщают HBr, приливают 4 *г* Br_2 и отделяют **III**. К р-ру 6,8 *г* **II** в 20 *мл* 47%-ной HJ приливают 12,6 *г* J_2 в 10 *мл* 47%-ной HJ и отделяют **IV**, выход 9,5 *г*, т. пл. 149—153° (разл.; из разб. HJ).

Д. Витковский

60540. **Реакция окисления гидразинов. II. Изофталимиды. Новые защитные группы для азота. Карпино** (Oxidative reactions of hydrazines. II. Isophthalimides. New protective groups on nitrogen. Carpino Louis A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 98—101 (англ.)

В поисках способа получения диазофталида конденсацией *n*-метоксибензилового (**I**), *трет*-бутилового (**II**) или бензилового (**III**) эфиров карбазиновой к-ты или NH_2OCH_3 с 2-формилбензойной к-той (**IV**) синтезированы гидразоны **IV** (**Va—в**) и метоксим **IV** (**Vг**), окисленные N-бромсукцинимидом (**VI**) в изофталимиды (**VIIa—г**); при гидролизе **VIIб—г** HBr или HCl вместо ожидаемого N-аминоизофталимида получены соответственно фтальгидразид (**VIII**) и N-амино-(**IX**) и N-метокси-(**X**)-фталимиды. Строение **IX** подтверждено его образованием при гидролизе N-бензилоксикарбониламинофталимида (**XI**), синтезированного из фталевого ангидрида (**XII**) и **III**; аналогично из **XII** и *n*-метоксифенилового эфира карбазиновой к-ты (**XIII**) получен N-(*n*-метоксибензилоксикарбониламино)-фталимид (**XIV**). Окислением оксима **IV** (**Vд**) в строго определенных условиях получен фтальоксим (**XV**), изомеризующийся при метилировании CH_2N_2 в N-метоксифталимид. Строение **XV** подтверждено данными ИК-спектра. *n*-Метоксибензиловый (**XVI**) и *трет*-бутиловый (**XVII**) эфиры N-фенилкарбаминовой к-ты гидролизованы CF_3COOH или HF, причем в обоих случаях получен анилин. **II** превращен в ди-*трет*-бутиловый эфир, N, N'-гидразиндикарбоновой к-ты (**XVIII**). К сме-

си 248 *г* *трет*-C_4H_9OH, 430 *г* хинолина и 0,5 *л* CH_2Cl_2 приливают по каплям (4 часа, 30°) 520 *г* $ClCOOC_6H_5$, на следующий день разбавляют водой, органич. слой перегоняют и получают *трет*-бутилфениловый эфир **(XIXа)** угольной к-ты **(XIX)**, выход 73,6%, т. кип. 74—78°/0,5 *мм*. 476 *г* **XIXа** и 252 *г* 64%-ного N_2H_4 нагревают при 75—103°, через 12 час. встряхивают с эфиром и р-ром 150 *г* NaOH и получают **II**, выход 68,3%, т. кип. 60—61°/0,5 *мм*, т. пл. 41—42° (из петр. эф.); бензилидиновое производное (БП), т. пл. 186—188° [из сп.-диметилформамида **(XX)**]. Смесь 27,6 *г* *n*-метоксибензилфенилового эфира **XIX** и 11,7 *г* 64%-ного N_2H_4 оставляют на 2 часа, перегоняют и получают **I**, выход 56,9%, т. пл. 76—77° (из CH_3OH). К р-ру 3,75 *г* **IV** в 50 *мл* спирта приливают 5 *г* **I** в 20 *мл* спирта и отделяют **Vа**, выход 84%, т. пл. 184,5—185,5° (из CH_3NO_2-**XX**); аналогично получают (здесь и далее указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): **Vб**, 56, 179,5—180,5;

а R = $=NHCOOCH_2C_6H_4OCH_3$-*n*; б R = $NHCOOC(CH_3)_3$; в R = $NHCOOCH_2C_6H_5$; г R = $NOCH_3$; д R = NOH

Vв, 90, 189—191, **Vг**, 87, 133—134. Смесь 3,3 *г* **Vа—б**, 1,8 *г* **VI**, 50 *мл* CH_2Cl_2 и 0,8 *г* пиридина оставляют на 1 час и выделяют **VIIа**, 68,8, 144—145 (из CH_3NO_2); **VIIб**, 40, 128—130; **VIIв**, 41, 167—168, и **VIIг**, 67, 124—124,5. Р-р **VIIб—г** в CH_3NO_2 насыщают HBr или HCl, оставляют на несколько часов и получают **VIII**, т. пл. 340—342° (из **XX**); **IX**, т. пл. 199—200°; БП, т. пл. 161—163°, и **X**, т. пл. 134—135° (из 50%-ного сп.). 1,5 *г* **XII** в 60 *мл* $CHCl_3$ и 2 *г* **XIII** или **III** кипятят 5 час., отгоняют $CHCl_3$ и получают **XIV**, выход 54,3%, т. пл. 160—162° (из CH_3NO_2), или **XI**, выход 68%, т. пл. 136—137°. 6,6 *г* **Vд** в 50 *мл* CH_2Cl_2 приливают при 0° 3,2 *мл* пиридина, затем (немедленно) 7,2 *г* **VI**, р-р промывают водой и через 3—5 мин. отделяют **XV**, выход 45%, т. пл. ~175°, вторичная т. пл. ~222—232°. К 10 *мл* CF_3COOH в 15 *мл* CH_2Cl_2 добавляют 10 *г* **XVI**, через 3 часа смесь разбавляют водой, подщелачивают и извлекают анилин. 20 *мл* 48%-ной HF и 5 *г* **XVII** нагревают 3—5 мин., оставляют на 30 мин. при 20° и выделяют $C_6H_5NH_2 \cdot HF$, т. пл. 240—243°. К р-ру 5 *г* **II** в 15 *мл* CH_3COOH и 30 *мл* воды добавляют при 0° 2,9 *г* $NaNO_2$, приливают 30 *мл* воды, извлеченный эфиром продукт смешивают с 5 *г* **II**, 3 *г* пиридина и 10 *мл* эфира, оставляют на 7 дней, приливают 50 *мл* воды и 25 *мл* CH_2Cl_2, органич. слой перегоняют и получают **XVIII**, выход 28,5%, т. пл. 103—105° (из CH_3NO_2). Д. Витковский

60541. Синтетические шистозомициды. 1. Дифенилсульфидный аналог мирацила D. Элслагер, Мейентал, Смит (Synthetic schistosomicides. 1. A diphenylsulfide analog of Miracil D. Elslager Edward F., Maienthal Millard, Smith D. R.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1528—1529 (англ.)

При поисках новых лекарственных средств, аналогичных мирацилу D, синтезирован 2-CH_3-5-$(C_2H_5)_2N$-$(CH_2)_2NHC_6H_3SC_6H_4COOCH_3$-2′ **(I)**. 0,37 моля *n*-$O_2NC_6H_4$-CH_3 и 1,53 моля $ClSO_3H$ нагревают при 120° 4 часа, выливают в смесь 1 *кг* льда и 1 *л* воды, маслянистый продукт промывают водой и разб. $NaHCO_3$, перегоняют 2-CH_3-5-$O_2NC_6H_3SO_2Cl$ **(II)**, выход 57%, т. кип. 195—198°/20 *мм*, т. пл. 43—45°. Нагревают 0,21 моля **II** и 160 *мл* 50%-ной HJ; после прохождения экзотермич. р-ции кипятят 2 часа, получают (2-CH_3-5-$O_2NC_6H_3S)_2$ **(III)**, выход 71%, т. пл. 148—151° (из ацетона, затем из сп.). 0,027 моля **III**, 10 *г* KOH и 150 *мл* спирта кипятят 45 мин., выливают в воду, подкисляют конц. HCl, получают 2-CH_3-$O_2NC_6H_3SH$ **(IV)**, выход 40%, т. пл. 52—53° (из CCl_4). 0,018 моля **IV** в 15 *мл* спирта прибавляют к р-ру 0,02 моля $AgNO_3$ в 10 *мл* воды, 3,5 *мл* NH_4OH (уд. в. 0,88) и 35 *мл* спирта, получают Ag-соль **IV**, 0,016 моля которой, 0,016 моля *o*-$ClC_6H_4COOCH_3$, 0,5 *г* Cu-бронзы, 0,2 *г* Cu_2J_2 и 50 *мл* ксилола кипятят 8 час., фильтруют, удаляют р-ритель в вакууме, получают 2-CH_3-5-$O_2NC_6H_3SC_6H_4COOCH_3$-2′ **(V)**, выход 23%, **т. пл. 118—119° (из бзл. и C_6H_{12})**. **V** получен также из 2-J-4-$O_2NC_6H_3CH_3$ и 2-$AgSC_6H_4COOCH_3$ с выходом 65%. 0,033 моля **V** в 200 *мл* CH_3OH гидрируют 7 час. над 3 *г* скелетного Ni при начальном давл. ~4 *атм*, фильтрат выливают в избыток воды, получают 2-CH_3-5-$H_2NC_6H_3S$-$C_6H_4COOCH_3$-2′ **(VI)**, выход 89%, т. пл. 101—102° (из водн. CH_3OH). 0,02 моля **VI** и 0,026 моля $(C_2H_5)_2NCH_2$-CH_2Cl нагревают 2 часа при 150—160° под N_2, сильно подщелачивают 4 н. NaOH, экстрагируют эфиром (4 × 100 *мл*), получают **I**, выход 42%, т. кип. 169—172°/0,4 *мм*. **I** неактивен против *Schistosoma mansoni* и активен против *Endamoeba histolytica*. В. Скородумов

60542. *n*-Хлорбензолсульфамид и его производные. Григоровский А. М., Дыханов Н. Н., Кимен З. М., Ж. общ. химии, 1957 **27**, № 2, 531—538

Выход *n*-хлорбензолсульфамида (I) при р-ции *n*-хлорбензолсульфохлорида (II) с NH_4OH снижается в результате образования *n*-хлорбензолсульфимида (III); эта побочная р-ция устраняется медленным добавлением **II** к избытку 17—25%-ного NH_4OH при энергичном перемешивании; примесь *n,n′*-дихлордифенилсульфона (IV) в **I** не влияет на результат р-ции. N-этил-[т. пл. 73,5° (из сп.)] и N-фенил-[т. пл. 105° (из сп.)] производные **I** получены с 93—95%-ными выходами попеременным добавлением 0,57 моля **II** и 75 *мл* 25%-ного р-ра NaOH к 0,53 моля $C_2H_5NH_2$ или $C_6H_5NH_2$ при 35—40°; аналогично из **II**, сульфаниламида и соды при 70° получен *n*-(N-(*n*-сульфамидофенил)-хлорбензолсульфамид, выход 80—82%, т. пл. 196—196,5° (из 50%-ного сп.). Нагреванием при 50—80° равномолекулярных кол-в **II** и 2-аминопиридина, 2-аминопиримидина или 2-аминотиазола в пиридине синтезированы (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): *n*-(N-(2-пиридил))-(74—75, 191—191,5 (из сп.)), *n*-(N-(2-пиримидил)-(65, 203—204 (из ацетона-CH_3OH) и *n*-(N-(2-тиазолил))-(27, 201—202 (из сп.))-хлорбензолсульфамиды. Строение **III** подтверждено встречным синтезом из **II** и Na-соли **I**. В 125 *мл* 25%-ного NH_4OH при энергичном размешивании вносят (30—40 мин., 20—25°) 110—120 *г* 70%-ной пасты **II**, нагревают 1 час при 65—70°, осадок размешивают с 125 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, отделяют смесь **III** и **IV**, р-р подкисляют и получают **I**, выход 92—93%, т. пл. 146—147° (из воды); бензоат, т. пл. 182° (из 50%-ного сп.); ацетат, т. пл. 192,5° (из 50%-ного сп.); смесь **III** и **IV** кипятят в 50—60 *мл* воды, отделяют **IV**, фильтрат концентрируют и отделяют Na-соль **III**, т. пл. 250°, **III**, т. пл. 207—208° (из воды). Д. Витковский

60543. Получение дифениламино-4-аминосульфоната из 4-нитрозодифениламина и распространение реакции на замещенные производные. Ланц, Кремер (Préparation du sulfamate de l'amino-4 diphénylamine à l'aide de la nitroso-4 diphénylaminé et généralisation aux dérivés substitués. Lantz Robert, Kremer Gilbert), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 526—528 (франц.)

4-$C_6H_5NHC_6H_4NHSO_3Na$ **(I)** и некоторые его замещ. получают действием $(NH_4)_2SO_3$ **(II)** в присутствии C_5H_5N **(III)** на $C_6H_5NHC_6H_4NO$-4 **(IV)** или его замещ. К нагретой до 80° смеси 260 *г* $NaHSO_3$, 60 *г* NH_3 (газа), 470 *мл* воды и 730 *г* **III** за несколько минут прибавляют 200 *г* **IV**, нагревают еще 1,5 часа, прибавляют 75 *г* Na_2CO_3, отгоняют **III**, разбавляют до 1 *л*, высаливают **I** и перекристаллизовывают из воды, выход 68%. Близкий результат получают, заменяя $NaHSO_3$ на 300 *г* **II** и применяя всего 800 *мл* воды. Аналогично из соответ-

ствующих замещ. **IV** получают 4-(3-$CH_3C_6H_4NH$)-2-CH_3-$C_6H_3NHSO_3Na$ (**V**), 4-C_6H_5NH-2-$CH_3OC_6H_3NHSO_3Na$ (**VI**) и 4-(4-$CH_3OC_6H_4NH$)$C_6H_4NHSO_3Na$ (**VII**). Маточный р-р после выделения **I** подкисляют HCl, кипятят 15 мин., получают 4-$C_6H_5NHC_6H_4NHSO_3H$ (**VIII**). **VIII** в запаянной трубке нагревают с конц. HCl 12 час. при 140°, разбавляют и ацетилируют $(CH_3CO)_2O$, подщелачивая Na_2CO_3, получают $C_6H_5NHC_6H_4NHCOCH_3$ (**IX**), т. пл. 160—161° (из водн. сп.). **IX** получают также при кипячении 0,5 *г* **I** с 20 *мл* воды и 2 *мл* конц. HCl и ацетилировании, как выше указано. Аналогично из **V**, **VI** и **VII** получают 4-(3-$CH_3C_6H_4NH$)-2-$CH_3C_6H_3NHCOCH_3$, т. пл. 147° (из водн. сп.), 4-C_6H_5NH-2-$CH_3OC_6H_3NHCOCH_3$, т. пл. 172° (из водн. сп.), и 4-(4-$CH_3OC_6H_4NH$)C_6H_4NH-$COCH_3$, т. пл. 142°.

В. Скородумов

60544. **Метод синтеза арилтиомочевин и соответствующих горчичных масел. Волынкин Н. И.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 483—485

Реакция $(NH_2)_2CO$ (**I**) с *n*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$ (**II**), приводящая к *n*-$C_2H_5OC_6H_4NHCONH_2$ (**III**), сильно зависит от pH среды: при pH 8 выход **III** 3,2%, при pH 6 выход 71%. $(NH_2)_2CS$ (**IV**) с $ArNH_2$ в аналогичных условиях не реагирует, что объясняется, по-видимому, малой подвижностью H-атомов в амидной и имидной группах внутренней соли **IV**; однако в отсутствии воды при высокой т-ре р-ция приводит к хорошему выходу диарилтиомочевины. При pH < 6 **IV** и $ArNH_2$ образуют непосредственно горчичные масла. 200 *г* **I**, 100 *г* **II** и 600 *мл* воды при pH 6 кипятят 8 час., выход **III** 71%, т. пл. 171°. 80 *г* **IV**, 190 *г* $C_6H_5NH_2$ (**V**) и ~230 *г* 29%-ной HCl (до коричневой окраски конго) кипятят для удаления воды; при 120—180° в конденсате обнаружен C_6H_5NCS (**VI**); по окончании р-ции (загустение массы и возгонка бесцветных кристаллов) охлаждают до 80°, прибавляют горячую воду, получают $(C_6H_5NH)_2CS$ (**VII**), выход 55,5%, т. пл. 154° (из сп.). 80 *г* **IV**, 140 *г* **V** и 180 *г* 30%-ной HCl кипятят, отгоняя воду; при появлении возгоняющихся > 140° кристаллов **VII** приливают 50 *мл* 20%-ной HCl, вновь нагревают, отгоняя воду и **VI** до появления новых кристаллов **VII**, и т. д. до конца перегонки **VI** (всего 200 *мл* HCl), выход **VI** 57,1%, т. кип. 219—220°, т. заст. —22,5°, d_4^{25} 1,128. Аналогично, из 2-$CH_3C_6H_4NH_2$ получают 2-$CH_3C_6H_4NCS$, выход 25%, т. кип. 238,5°, а из 3-$CH_3C_6H_4NH_2$ получают 3-$CH_3C_6H_4NCS$, выход 42%, т. кип. 243°.

В. Скородумов

60545. **Исследование в области алкансульфокислот. Взаимодействие 2-метилэтан-, 2-метилпропан- и 2-метилбутансульфохлоридов с *n*-толуидином и *n*-фенетидином. Косцова А. Г.,** Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 40, 139—140

Конденсацией $(CH_3)_2CHSO_2Cl$ с *n*-толуидином в абс. эфире при повышенной т-ре получен $(CH_3)_2CHSO_2NH$-$C_6H_4CH_3$-*n*, выход 44,6%, т. пл. 91—93° (из воды). Аналогично синтезированы $(CH_3)_2CHCH_2SO_2NHC_6H_4CH_3$-*n*, выход 64,9%, т. пл. 56—57° (из сп. и воды); N-метильное производное, т. пл. 66—67° (из сп. и воды); $(CH_3)_2$-$CHCH_2SO_2NHC_6H_4OC_2H_5$-*n*, выход 54,4%, т. пл. 60—61° (из сп. и воды); $(CH_3)_2CHCH_2CH_2SO_2NHC_6H_4OC_2H_5$-*n*, выход 31,5%, т. пл. 43—44° (из сп. и воды).

Г. Браз

60546. **Синтез вторичных аминов, являющихся разомкнутыми аналогами 1-фенилизохинолеина. Делаби, Цацас, Жандро** (Synthèse d'amines secondaires possédant le cycle potentiel de la phényl-1 isoquinoléine. Delaby R., Tsatsas G., Jendrot M.-C., m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1830—1833 (франц.)

В поисках новых в-в спазмолитич. действия, конденсацией ароматич. альдегидов с β-арилэтиламинами и каталитич. гидрированием образующихся шиффовых оснований (**Iа—о**) синтезированы вторичные амины (**IIа—о**), охарактеризованные в виде пикратов (ПК) и хлоргидратов (ХГ). Исходные 2,3-диметоксибензальдегид (**III**) и 2-этокси-(т. кип. 140°/15 *мм*), 2-пропокси-(т. кип. 149°/13 *мм*) и 2-изопропокси-(т. кип. 142°/12 *мм*)-3-метоксибензальдегиды получены действием $(CH_3)_2SO_4$, $(C_2H_5)_2SO_4$, C_3H_7Br или *изо*-C_3H_7Br на *о*-ванилин; 2,3-диметокси-β-фенилэтиламин (**IV**), т. кип. 150—153°/15 *мм*, синтезирован восстановлением в спирте над скелетным Ni цианистого 2,3-диметоксибензила, т. кип. 154—161°/15 *мм*, полученного из **III** через 2,3-диметоксибензиловый спирт и соответствующий хлорид; или конденсацией **III** с CH_3NO_2 в 2,3-диметокси-ω-нитростирол (**V**) и восстановлением **V** амальгамой Zn и HCl. К 50 *г* **III** в 80 мл спирта приливают 18,7 *г* CH_3NO_2, 1,7 *г* CH_3COOH и 2 *г* бензиламина, смесь нагревают 10 час. при 50° и получают **V**, выход 87%, т. пл. 87°. К 55 *г* **V** в 1 *л* воды, 0,2 *л* конц. HCl и 25 *мл* 5%-ного р-ра $HgCl_2$ постепенно добавляют при т-ре < 35° 100 *г* амальгамы Zn и конц. HCl, р-р концентрируют, подщелачивают NaOH и извлекают эфиром **IV**, выход 65%, т. кип. 147—151°/13 *мм*. Эквимолярную смесь соответствующих альдегидов и аминов нагревают несколько минут при 100°, отгоняют в вакууме образующуюся воду и получают [указано в-во, т. пл. (из сп.)]: **Iа**, 103; **Iб**, 61; **Iв**, 166—167; **Iг**, 74; **Iд**, 80—82;

Неуказанные R = H; **I** X = —CH = N—; **II** X = —CH_2NH—; **а** $R^1 + R^2$ = —OCH_2O—, $R^4 = R^5 = OCH_3$; **б** $R^1 + R^2$ = —OCH_2O—, $R^3 = R^4 = OCH_3$; **в** R^2 = OH, $R^3 = R^4 = OCH_3$; **г** R = OH, $R^1 = OCH_3$; **д** R = OH, $R^1 = R^3 = R^4 = OCH_3$; **е** R = OH, $R^1 = R^4 = R^5 = OCH_3$; **ж** $R = R^1 = R^4 = R^5 = OCH_3$; **з** $R = R^1 = OCH_3$; **и** R = OC_2H_5, $R^1 = OCH_3$; **к** R = OC_3H_7, $R^1 = R^4 = R^5 = OCH_3$; **л** R = $OCH(CH_3)_2$, $R^1 = R^4 = R^5 = OCH_3$; **м** R = $OCH(CH_3)_2$; $R^1 = OCH_3$; **н** R = OC_2H_5, $R^1 = OCH_3$; **о** $R^3 = R^4 = OCH_3$

остальные **I** не кристаллизуются; аналогично из **III** и **IV** получают основание, т. пл. 78°. Гидрируют **Iа—о** в спирте над 5%-ным Pd/C и выделяют [указано в-во, т. пл. ПК (из сп. или CH_3OH) и ХГ в °С]: **IIа**, 173—174, 190—191; **IIб**, 126, 181—182; **IIв**, ХГ 166—167; **IIг**, ПК 138; **IIд**, ПК 136—137; **IIе**, ПК 148—149; **IIж**, 124—125, 128; **IIз**, 129—130, 130—132; **IIи**, 124, 95—96; **IIк**, ПК 134—135; **IIл**, 164, 133—134; **IIм**, 108, 122—123; **IIн** 117—118, 120—121; **IIо**, 103—104, 190—191.

Д. Витковский

60547. **Окислительное обесцвечивание фенолов. II. Обесцвечивание α- и β нафтолов и пирогаллола. Накамура, Сайто** (フェノール類の酸化變色に關する研究．第 2 報．α,βナフトール及びピロガロールの變色に就て．中村儀郎，齊藤實），岩手大學工學部研究報告，Иватэ дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Technol. Iwate Univ., 1953, 5—6, 7—19 (японск.; рез. англ.)

При окислении α- и β-нафтола (**I**) и пирогаллола (**II**) в щел. среде воздухом порядок их максим. обесцвечивания соответствует приведенной последовательности. При этом образуются в-ва типа конденсированных полихинонов и простых эфиров. Из продуктов окисления **I** выделен 4-(2′-карбоксифенил)-5,6-бензкумарин, выход 24%, из **II** — димер α-оксимуконовой к-ты.

Я. Комиссаров

60548. **О синтезе юглона. Айзенберг Л. Н.,** Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, 1956, 11, 3—9

Предлагается изменение ранее описанного метода получения юглона (**I**) (Willstätter R. W., Wheeler A. S., 1914, 47, 2796) без выделения свободного 1,5-$(HO)_2C_{10}H_6$ (**II**) по схеме: 1,5-$(NaSO_3)_2C_{10}H_6$ (**III**) → 1,5-$(NaO)_2$-$C_{10}H_6$ → **II** → **I**; метод отличается простотой и значительным увеличением выхода **I**. К 5 *кг* технич. NaOH при 280—300° порциями прибавляют 71,8%-ную пасту **III** (2,5 *кг* **III**), нагревают 20—30 мин. при 310—340° и размешивании (применение автоклава с якорной ме-

шалкой, 250—255° при 60 *ат*, вдвое увеличивает выход II), плав, измельченный в горячем состоянии, порциями загружают в смесь 5 *л* конц. H_2SO_4 и 25 *л* воды, оставляют на ~12 час., смесь вносят в р-р 3,6 *кг* $Na_2Cr_2O_7$ в 32 *л* воды и 2,8 *л* конц. H_2SO_4, через 2—3 часа осадок высушивают при < 40°, измельчают в шаровой мельнице, бензином Б-70 экстрагируют I, выход 225—240 *г* (12,5—13,3 *г* I из 100 *г* 100%-ной III), т. пл. 154—155°. I применяют при лечении стригущего лишая у с.-х. животных, а также для лечения больных туберкулезом кожи. В. Скородумов

60549. Диеновые синтезы на основе пиперилена и некоторых хинонов. Айзенберг Л. Н., Айзенберг Р. С., Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, 1956, **11**, 99—106

Из юглона (I) и пиперилена (II) получен аддукт (АД) I и II. Из 3-хлорюглона (III) и II синтезирован АД II и III. Р-ция *n*-бензохинона (IV) с II приводит к АД II и IV, изомеризация которого и последующее окисление дает 5-метил-1,4-нафтохинон (V). К р-ру 2 *г* I в 100 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 2 *мл* II, через ~12 час. выливают в 700 *мл* воды, выход АД I и II 80,9% (осажден водой из сп.), т. пл. 95°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 197°. К 2 *г* III в 200 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 5 *мл* II, через 48 час. выливают в 1 *л* воды, выход АД III и II 90%, т. пл. 95° (из сп.). 2,16 *г* IV в 50 *мл* спирта и 2 *мл* II кипятят 3 часа, выливают в воду и оставляют на 24 часа, получают АД II и IV, выход ~20%, т. пл. 80—82° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 140—150°. В 0,5 *г* АД II и IV в 10 *мл* лед. CH_3COOH приливают р-р 1,5 *г* CrO_3 в 15 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* воды, нагревают 1 час при 80°, выливают в воду, получают V, т. пл. 120—121°. 0,5 *г* АД II и IV в 50 *мл* воды кипятят 3 часа, оставляют на ~12 час., получают 1,4-диокси-5,8-дигидро-5-метилнафталин, т. пл. 138—140°. В. Скородумов

60550. Конденсация 3-хлор-5-окси-1,4-нафтохинона с некоторыми аминосоединениями. Айзенберг Л. Н., Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, 1956, **11**, 107—110

Предложен синтез 3-хлорюглона (I) и проведена конденсация I с 2-HO-4-$H_2NC_6H_3COONa$ (II), 4-$H_2NC_6H_4$-COOR (III), где $R = CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (IIIa), $R = C_2H_5$ (IIIб), и 2-$H_2NC_6H_4COOH$ (IV); конденсация юглона (V) с указанными аминами не проходит. Через 5 *г* V в 150 *мл* лед. CH_3COOH при ~20° пропускают Cl_2 1—2 часа, получают 2,3-дихлорид V (VI), выход 5,22 *г*, т. пл. 150° (из сп. или лед. CH_3COOH). 1 *г* VI и 6 *мл* спирта нагревают до кипения, получают I, выход 0,8 *г*, т. пл. 163° (из сп.). К 2,5 *г* I в 250 *мл* спирта прибавляют 2,25 *г* II в 25 *мл* воды и кипятят; через 48 час. получают дигидрат натриевой соли 3-(3′-окси-4′-карбоксифениламино)-5-окси-1,4-нафтохинона, выход 1,5 *г*, т. пл. 268° (из 30%-ной CH_3COOH или водн. сп.). 2,1 *г* I в 200 *мл* спирта кипятят с р-ром 2,73 *г* хлоргидрата IIIa и 4,1 *г* CH_3COONa в 5 *мл* воды 2—3 мин., через некоторое время выделяется диэтиламиноэтиловый эфир 3-(4′-карбоксифениламино) - 5 - окси-1,4-нафтохинона (VII — к-та), выход 1,4 *г*. 2,1 *г* I в 200 *мл* спирта кипятят с р-ром 1,65 *г* IIIб и 2,5 *г* CH_3COONa в 100 *мл* воды 2—3 мин., через 48 час. получают этиловый эфир VII, выход 1,4 *г*, т. пл. 215°. 2,1 *г* I в 200 *мл* спирта и 1,4 *г* IV, 2,5 *г* CH_3COONa в 50 *мл* воды кипятят 2—3 мин., через несколько дней р-ритель испаряют, получают 3-(2′-карбоксифениламино)-5-окси-1,4-нафтохинон, выход 1,7 *г*, т-ра возгонки 285—295°. В. Скородумов

60551. О нитровании 1-этилнафталина, 4-нитро- и 4,5-динитро-1-этилнафталинов. Сергиевская С. И., Сафонова Т. С., Урецкая Г. Я., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 749—754

В зависимости от конц-ии HNO_3 и т-ры р-ции при нитровании 1-этилнафталина (I), 4-нитро-(II) и 4,5-динитро-1-этилнафталина (III) получены: II, III и 2,4,5-тринитро-1-этилнафталин (IV) из I; III и IV из II; IV из III. Строение II и III доказано окислением их до 4-нитро-(V) и 4,5-динитро-(VI)-нафтойных-I к-т. Строение IV подтверждено наличием цветной р-ции Томпсона, характерной для NO_2-группы в положении 2. К 5 *мл* HNO_3 (*d* 1,40) прибавляют 2,5 *г* I при 40° в течение 10 мин; смесь выливают в воду, извлекают эфиром, отгоняют эфир и хроматографией на Al_2O_3 выделяют II, т. кип. 150—151°/*мм*, и III, т. пл. 171—172° (из сп.). Нагревают в запаянной трубке смесь 2 *г* II и 15 *мл* 11%-ной HNO_3 8 час. при 165—173° и получают V, т. пл. 222—223° (из $C_6H_5CH_3$). Аналогично из III получают VI, т. пл. 260—261° (из водн. сп.). Нитрованием 0,8 *г* I 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,48) при —10° и последующей хроматографией на Al_2O_3 выделяют II и III. 0,8 *г* I нитруют 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,50) при —10° и хроматографией на Al_2O_3 выделяют II и IV, т. пл. 199—200°. Нитрованием 1 *г* II 2 *мл* HNO_3 получены (приведены уд. в. HNO_3, т-ра р-ции в °C, время нагревания в мин., полученный продукт, выход в %): 1,48, —10, 10, II, 20, III, 60; 1,50, 20, 5, IV, 65,6. Нитрованием 1 *г* III 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,50) при 10° получают IV. Гидрируют 5 *г* II в 90 *мл* смеси этилацетата и спирта (1 : 1) над 2 *г* скелетного Ni при 35—40° и получают 4-амино-1-этилнафталин (VII), т. кип. 130—131°/0,5 *мм*; ацетильное производное, т. пл. 149—150° (из бзл.); бензоильное производное, т. пл. 204—204,5° (из сп.). Из 0,5 *г* VII, 0,45 *г* $C_6H_5N(CH_3)_2$ в 8 *мл* C_6H_6 и 0,4 *г* $ClCOOC_2H_5$ нагреванием 4 часа при 40—45° получают этиловый эфир 1,4-этилнафтилкарбаминовой к-ты, т. пл. 84—85°. Т. Краснова

60552. Изучение нафталиндисульфокислот. I. Образование этих кислот и их соотношение при дисульфировании нафталина моногидратом и олеумом при 40°. II. Перегруппировка нафталиндисульфокислот. Кагая (ナフタリンジスルホン酸類に關する研究・第1報.ナフタリンを40°Cで，100%硫酸及び發煙硫酸でジスルホン化する時の生成物並に組成・第2報・ナフタリンジスルホン酸類の轉位・加賀谷篤禎），有機合成化學協會誌，Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Sunth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 3, 118—129 (японск.)

I. Определена растворимость нафталиндисульфокислот (даны в-во, растворимость в *г* на 100 *мл* лед. CH_3COOH, т-ра в °C, в скобках на 100 *мл* C_6H_6): нафталиндисульфокислота-1,5 (I), 15, 118 (130, 80); нафталиндисульфокислота-1,6 (II), 30, 118 (100, 80; 15, 20); нафталиндисульфокислота-1,7 (III), легко растворима (20, 80; 10, 20); нафталиндисульфокислота-2,6 (IV) нерастворима, (5, 80; 0,5, 20); нафталиндисульфокислота-2,7 (V), 20, 118, (15, 20). Построены диаграммы плавкости смесей II и III; II и V; I и II; IV и V в зависимости от состава. На основе этих данных определен состав сульфосмесей, полученных при сульфировании 128 *г* нафталина (VI): 1) 300 *г* 100%-ной H_2SO_4 и 276 *г* 58%-ного олеума; 2) 300 *г* 100%-ной H_2SO_4 и 331 *г* олеума (20%-ный избыток на дисульфирование) при 40° в течение 8 час. Даны в-во, выход в % по методу 1 (по методу 2): I, 66,7 (65,8); II, 23,5 (19,8); III, 9 (11,1); α-моносульфокислота, 0,6 (0); нафталинтрисульфокислота-1,3,6, 0 (0,6), неидентифицированный маслообразный остаток 1,2 (2,7).

II. Изучен состав смесей, полученных при сульфировании 128 *г* VI посредством 300 *г* 100%-ной H_2SO_4 и 276 *г* 58%-ного олеума при 40° в течение 8 час. и при 130° в течение 2, 4, 6 и 8 час. Результаты указывают на превращение в ходе сульфирования I в II; II в III; III в V и V в IV; выход IV и V возрастает с увеличением времени нагревания при 130°. Л. Яновская

60553. Некоторые производные оксифлуорена. Брайант, Савицкий (Some hydroxyfluorene derivatives. Bryant Hazel, Sawicki Eugene), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1322—1324 (англ.)

Описан синтез 2-ацетиламино-(I) и 2-этил-(II)-3-оксифлуоренов и 2-нитро-7-ацетоксифлуорена (III). I получен сочетанием 3-оксифлуорена (IV) с $C_6H_5N_2Cl$, восстановлением образующегося 2-фенилазо-3-оксифлуорена (V) $SnCl_2$ и HCl в 2-амино-3-оксифлуорен (VI) и ацетилированием VI; II — восстановлением 2-ацетил-3-оксифлуорена (VII), получающегося вместе с *бис*-2,2'-(1,3-индандион)-метилидином (VIII) в результате конденсации индандиона-1,3 (IX) и 3-этоксиметиленацетилацетона (X) и гидролиза образующегося продукта; III — нитрованием 2-ацетоксифлуорена (XI). Строение полученных в-в подтверждено данными УФ-спектров. Приведены кривые УФ-спектров V и 4-фенилазо-2-этил-3-оксифлуорена (XII). 2,4 *г* 2-карбокси-3-оксифлуоренона-9, 1,6 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 1,6 *г* NaOH в 24 *мл* этиленгликоля кипятят 3 часа, отгоняют р-ритель до 205°, кипятят 2,5 часа, смесь выливают в ледяную HCl и получают III, выход 98%, т. пл. 137—138° (из гексана). К 1,82 *г* IV в 22 *мл* 15%-ного р-ра KOH и 30 *г* льда приливают по каплям р-р $C_6H_5N_2Cl$ (из 0,93 *г* $C_6H_5NH_2$), размешивают 1 час и отделяют V, выход 76%, т. пл. 170—170,5 (из гексана). К 1 *г* V в 250 *мл* кипящего спирта постепенно добавляют 2 *г* $SnCl_2$ и 15 *мл* конц. HCl, р-р концентрируют до ~80 *мл*, приливают 50 *мл* насыщ. HCl и отделяют хлоргидрат VI, который превращают в I, т. пл. 237—238° (из разб. CH_3COOH). К 10 *мл* X постепенно приливают при 0—5° р-р 2,9 *г* IX и 4,3 *г* Na_2CO_3 в 30 *мл* воды, затем — 30 *мл* 50%-ного р-ра KOH, кипятят 20 мин., отделяют VIII, выход 30%, т. пл. 316—316,5° (из ксилола), к фильтрату приливают избыток разб. HCl и получают VII, выход 42%, т. пл. 234—235° (из метилцеллосольва), который восстанавливают (см. IV) в II, выход 80—90%, т. пл. 147,5—148,5° (из гептана). Растворяют II в водн. KOH и диметилформамиде и сочетают (см. V) с $C_6H_5N_2Cl$ в XII, выход 50%, т. пл. 191—192° (из сп.). К 45 *г* XI прибавляют при 60° смесь 0,45 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$, р-р нагревают 5 мин. при 80° и отделяют III, выход 75%, т. пл. 194—195° (из сп.).

Д. Витковский

60554. Озонирование антрацена. Бейли, Аштон (Ozonization of anthracene. Bailey Philip S., Ashton Joseph B.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 98 (англ.)

При р-ции антрацена (I) с 5%-ным O_3 в CH_3COOH при 10° до поглощения 3 молей O_3 осаждается антрахинон (II), выход 28%; при обработке фильтрата NaJ или $NaHSO_3$ выделяется дополнительное кол-во II; общий выход 69%. O_3 присоединяется в положение 9, 10 скорее, чем в 1, 2, вопреки предположениям Дьюара (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3357), и протекает в 2 стадии (РЖХим, 1957, 30592). Разбирается механизм действия O_3 на I с промежуточным образованием гидроперекиси.

И. Леви

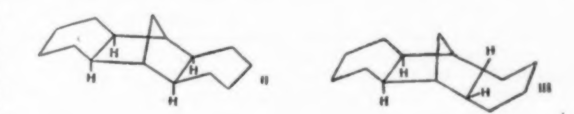
60555. Замена сульфогрупп на хлор в производных антрахинона. Докунихин Н. С., Егорова Л. М., Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 1, 132

Учитывая, что р-ция образования 1-хлорантрахинона (I) из K-соли 1-антрахинонсульфокислоты (II) при действии Cl_2 и $HClO_3$ в HCl (к-те) по всей вероятности протекает по радикальному механизму (торможение р-ции солями Cu, Fe, Hg, Co, Cr, Sn и, особенно, Mn^{2+}, резкое, ускорение р-ции при облучении УФ-светом), авторы изучили влияние различных инициаторов (ИН) на эту р-цию, а также на получение хлорпроизводных из других сульфокислот антрахинона (СКА). При хлорировании солями $HClO_3$ наблюдается менее значительное ускорение р-ции по сравнению с Cl_2. В 7,5 *г* II в 420 *мл* 2%-ной HCl за 1 час при 98—100° из газометра пропускают 3 *л* Cl_2 и по каплям прибавляют р-р ИН в 100 *мл* воды. Приводятся ИН, кол-во его в молях на моль II, выход I в %: H_2O_2, 0,5, 15,9; $Na_2S_2O_3$, 0,5, 98,9; $Na_2S_2O_8$, 0,5, 97,3; азодинитрил бисизомасляной к-ты (использован р-р в 5 *мл* C_6H_5Cl), 0,05, 38,8; $C_6H_5SO_2NHNH_2$, 0,05, 31,4; гидразинсульфат, 0,05, 14,1; NH_2SO_3H, 0,067, 96,7; $(NH_2)_2CO$, 0,033, 89,6; биурет, 0,022, 97,8; азотнокислый гуанидин, 0,011, 55,6; дициандиамид, 0,022, 57,7; NH_4Cl, 0,1, 97,8; —, 26,5. Аналогично для других СКА даны исходные СКА, ИН, кол-во его в молях на моль СКА, выход хлорпроизводного, т. пл. в °С: Na-соль 2-сульфокислоты (III), —, —, 3,8, 207—208; III, NH_4Cl, 0,1, 31,1, 209,3—209,5; Na-соль 1,5-дисульфокислоты (IV), —, —, 9,5, 244—244,9; IV, $Na_2S_2O_8$, 0,5, 93,9, 245—246,5; IV, NH_4Cl, 1, 82,4, 245—246; K-соль 1,8-дисульфокислоты (V), —, —, 12,2, 201,2—201,8; V, NH_4Cl, 0,5, 87,6, 202,6—203,8; K-соль 1-нитро-5-сульфокислоты (VI), —, —, 0,8, 311—312; VI, NH_4Cl, 0,5, 69,7, 312—312,8; K-соль 1-нитро-8-сульфокислоты (VII), —, —, 1,5, —; VII, NH_4Cl, 0,5, 78,9, —. Наибольший практич. интерес представляет применение NH_4Cl как ИН.

В. Скородумов

60556. 9,10-дигидро-9,10-метаноантрацен и его пергидропроизводные. Вон, Йосиминэ (9,10-dihydro-9, 10-methanoanthracene and its perhydro derivatives. Vaughan Wyman R., Yoshimine Masao), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 7—13 (англ.)

Синтезирован 9,10-дигидро-9,10-метаноантрацен (I), наличие и место метанового мостика в котором подтверждено УФ-спектром и спектром ядерно-магнитного резонанса, а также тем, что при окислении I в жестких условиях (CrO_3, ~100°, 24 часа) не образуется антрахинон, что находится в соответствии со свойствами 9,10-дигидро-9,10-этеноантрацена (Cristol S. J., Hause N. L., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2193). Получены полностью гидрированные производные I, которым приписаны конфигурации (II) и (III). Смесь 0,76 моля бутадиена и 0,053 моля бицикло-[2,2,1]-гептадиена-2,5 со следами гидрохинона в 50 *мл* C_6H_6 нагревают 24 часа при 200—205°, упаривают, остаток перегоняют, из фракции с т. кип. 105—120°/0,05 *мм* в спирте через ~12 час. (0°) выделен 1,4,4a,5,8,8a,9,9a,10,10a-декагидро-9,10-метаноантрацен (IV), выход 9,4%, т. пл. 54—55,5° (из сп.); 0,002 моля IV в 10 *мл* C_6H_6 дегидрируют над 0,5 *г* 5%-ного Pd/C (в N_2, 230°, 14 час. при встряхивании) и получают I, выход 19%, т. пл. 154,5—155,5° (из сп.). К р-ру 0,287 моля 1,4,4a,8a-тетрагидро-1,4-метанонафталиндиона-5,8 (Albrecht W., Liebigs Ann. Chem., 1906, **348**, 31) в 0,862 моля $(CH_3CO)_2O$ и 50 *мл* лед. CH_3COOH добавляют при перемешивании 4 *мл* конц. HCl, через ~12 час. при ~20° добавляют несколько *мл* воды, выпадает 5,8-диацетокси-1,4-дигидро-1,4-метанонафталин (V), выход 64%, т. пл. 105—106° (из петр. эф.). 96 ммоля бутадиена, 9,68 ммоля V и 10 *мл* C_6H_6 нагревают 14 час. при 205°, упаривают в токе воздуха, возгоняют (125°/0,04 *мм*, 16 час.). получают 1,4-диацетокси-5,8,8a,9,10,10a-гексагидро-9,10-метаноантрацен (VI), выход 54%, т. пл. 119—120° (из петр. эф.). 0,608 ммоля VI омыляют кипячением 2 часа с 25 *мл* 5%-ной HCl и 150 *мл* спирта, половину р-рителя отгоняют в вакууме в токе N_2, получают 5,8,8a,9,10,10a-гексагидро-1,4-диокси-9,10-метаноантрацен (VII), выход 90%, т. пл.



215—215,5° (разл.; из бзл.). К р-ру 0,0105 моля VII в 150 *мл* абс. эфира добавляют 0,0244 моля Ag_2O и 5,4 *г* безводн. $MgSO_4$, взбалтывают 45 мин., фильтруют, упаривают в токе воздуха, получают 5,8,8a,9,10,10a-гексагидро-9,10-метаноантрахинон-1,4 (VIII), выход 75%,

т. пл. 125—125,5° (из петр. эф.); диоксим (**IX**), т. разл. 211°. Смесь 0,76 ммоля **IX** в 4 *мл* спирта и 0,65 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 4,7 *мл* конц. HCl нагревают 5 мин. при 80°, осадок растворяют в воде, подщелачивают 5%-ным NaOH, получают 1,4-диамино-5,8,8а,9,10,10а-гексагидро-9,10-метаноантрацен, выход 29%, т. пл. 103—108° (разл.), провести дезаминирование его не удалось. Гидрированием 1,95 ммоля **VIII** в абс. спирте 30 мин. над 0,04 *г* PtO_2 получен дихлоргидрат 1,4-диамино-5,6,7,8,8а,9,10,10а-октагидро-9,10-метаноантрацена, выход 95%, т. пл. 288—293° (разл.); р-р 3,2 ммоля последнего в 50 *мл* 50%-ной H_3PO_2 добавляют за 1,5 часа при перемешивании (< —15°) к р-ру 1,375 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл* 50%-ной H_3PO_2, перемешивают еще 1 час при —15°, через 5 час. (—5°) добавляют 100 *г* льда, через 10 час. обрабатывают 300 *мл* эфира, вытяжку промывают 5%-ными NaOH, HCl и водой, остаток после отгонки эфира возгоняют (50—55°/0,5 *мм*, 10 час.), получают 1,2,3,4,4а,9,9а,10-октагидро-9,10-метаноантрацен (**X**), выход 44%, т. пл. 60,5—61,5° (из CH_3OH); **X** не удается превратить в **I**. Р-р 0,451 ммоля **IV** в 10 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над 0,2 *г* PtO_2, получают **II**, выход 45%, т. пл. 76,5—77,8° (из сп.). Аналогично из 0,505 ммоля **X** в 5 *мл* лед. CH_3COOH (0,05 *г* PtO_2 в 10 *мл* к-ты, 4 часа, фильтрат упаривают в вакууме при 40—50°) получен **III**, выход 53%, т. пл. 47,3—48,3° (из CH_3OH). Т. Амбруш

60557. Синтез 1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидро-1,1,4а-триметилфенантрена. Насипури (A synthesis 1:2:3:4:4a:9:10:10a - octahydro - 1:1:4a-trimethylphenanthrene. Nasipuri D.), Chemistry and Industry, 1957, № 14, 425 (англ.)

Нагреванием 2,6-диметил-2,6-диокси-9-фенилнонана (**I**), т. кип. 170°/0,01 *мм*, или 2,6-диметил-6-окси-9-фенилнонена (**II**), т. кип. 145°/0,01 *мм* с полифосфорной к-той при 170° синтезирован 1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидро-1,1,4а-триметилфенантрен, выход 75—80%, т. кип. 125°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,5415. Конденсацией α-тетралона и окиси мезитила в присутствии *трет*-C_4H_9OH получен кетон, вероятно, имеющий строение 1,1-диметил-3-кето-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрена, т. пл. 113°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 229°. **I** получен взаимодействием метилового эфира 5-кето-8-фенилоктановой к-ты с избытком CH_3MgJ; **II** — аналогично из метилгептенона и $C_6H_5CH_2CH_2CH_2MgBr$. Д. Витковский

60558. Синтез 2,4,9-трихлорфенантрола-3. Брадшер, Браун, Лик (The synthesis of 2,4,9-trichloro-3-phenanthrol. Bradsher Charles K., Brown Frances C., Leake Preston H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1468—1470 (англ.)

Синтезирован 2,4,9-трихлорфенантрол-3 (**I**), для чего метиловый эфир (МЭ) 3,5-дихлор-4-оксибензойной к-ты (**II**) превращен в МЭ 3,5-дихлоранисовой к-ты (**III**), восстановленный в 3,5-дихлор-4-метоксибензиловый спирт (**IV**), из которого через 3,5-дихлор-4-метоксибромид (**V**) и соответствующий цианид (**VI**) получена 3,5-дихлоргомоанисовая к-та (**VII**), конденсированная с *о*-нитробензальдегидом (**VIII**) в *о*-нитро-α-(3,5-дихлор-4-метоксифенил)-коричную к-ту (**IX**); **IX** восстановлена в амин (**X**), циклизованный в 2,4-дихлор-3-метоксифенантренкарбоновую-10 к-ту (**XI**), декарбоксилированную в 2,4-дихлор-3-метоксифенантрен (**XII**), из которого после деметилирования получен 2,4-дихлорфенантрол-3 (**XIII**), хлорированный SO_2Cl_2 в **I**. Хлорирование **XII** SO_2Cl_2 в CH_3COOH приводит к 2,4,*x*-трихлор-3-метоксифенантрену, т. пл. 161—161,5° (из сп.). К р-ру 145 *г* **II** в 0,3 *л* CH_3OH приливают р-р CH_3ONa (из 17,3 *г* Na в 0,2 *л* CH_3OH), затем 150 *г* $(CH_3)_2SO_4$, кипятят 13 час., добавляя несколько раз CH_3ONa и $(CH_3)_2SO_4$, выливают в воду и извлекают эфиром **III**, выход 81%, т. пл. 76—77° (из CH_3OH). К 18 *г* $LiAlH_4$ в 0,6 *л* эфира постепенно приливают 110 *г* **II** в 0,5 *л* эфира, кипятят 15 мин., добавляют 0,5 *л* 10%-ной H_2SO_4 и выделяют **IV**, выход 94—96,5%, т. кип. 149°/3—4 *мм*, т. пл. 45—56°. К р-ру **IV** в 0,5 *л* эфира и 77 *г* PBr_3 через 12 час. (0°) приливают 20 *мл* CH_3OH и выделяют **V**, выход 99%, т. пл. 63—64° (из сп.). К кипящему р-ру 112 *г* **V** в 0,4 *л* спирта постепенно приливают 43 *г* KCN в 100 *мл* воды, кипятят 9 час., разбавляют водой и извлекают эфиром **VI**, выход 91%, т. пл. 63—64° (из разб. сп.). 128 *г* **VI** кипятят несколько часов с 20%-ным спирт. р-ром KOH и получают **VII**, выход 115 *г*, т. пл. 135—136° (из разб. сп.); амид, т. пл. 122—122,5° (из сп.). Na-соль **VII** (из 21,1 *г* **VII**), 14,9 *г* **VIII** и 46 *г* $(CH_3CO)_2O$ размешивают 23 часа при 100°, приливают 50 *мл* воды, продукт р-ции извлекают эфиром, вымывают 5%-ным NaOH, подкисляют и получают **IX**, выход 45,5%, т. пл. 190—191° (из разб. сп.). К смеси 100 *г* $FeSO_4 \cdot 2H_2O$, 0,3 *л* воды и 250 *мл* конц. NH_4OH приливают при 93° 14,4 *г* **IX** в 50 *мл* разб. NH_4OH, нагревают 15 мин., фильтрат подкисляют и отделяют **X**, выход 79%, т. пл. 184,5—185° (из разб. сп.). К диазораствору добавляют 4 *г* порошка Cu, размешивают 35 час. при 20°, нагревают 2 часа при 80° и извлекают CH_2Cl_2 **XI**, выход 65%, т. пл. 273—274° (из CH_3COOH); гидразид, т. пл. 248—249° (из CH_3OH). 5,5 *г* **XI**, 0,1 *л* хинолина и 2 *г* порошка Cu нагревают 10 мин. при 210 ± 5°, к фильтрату прибавляют 0,4 *л* эфира, отгоняют р-ритель, остаток хроматографируют в 0,3 *л* C_6H_6 на Al_2O_3 и вымывают **XII**, выход 61%, т. пл. 102—103° (из сп.). 1 *г* **XII** и 3 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ нагревают 11 час. при 200 ± 10°, обрабатывают ацетоном, водой и эфиром, из эфирного слоя извлекают 5%-ным р-ром NaOH и отделяют **XIII**, выход 18%, т. пл. 151—152° (из изооктана). 22 *мг* **XIII** в 0,5 *мл* CH_3COOH смешивают с 12 *мг* SO_2Cl_2 и через 30 мин. отделяют **I**, выход 13 *мг*, т. пл. 164—165°. Д. Витковский

60559. Циклогепта-[de]-нафталин (Плейадиен). Гарднер, Томпсон (Cyclohepta [de] naphthalene (Pleiadiene). Gardner Pete D., Thompson Richard J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 1, 36—37 (англ.)

Воспроизведен синтез циклогепта-(**I**) и 7,8-дигидроциклогепта-(**II**)-[de]-нафталинов дегидрированием 7,8,9,10-тетрагидроциклогепта-[de]-нафталина (**III**) хлоранилом (**IV**) (ср. РЖХим, 1954, 16304; 1956, 22328); **II** получен также окислением **III** $(CH_3COO)_4Pb$. 27,4 ммоля **III**, 54,8 ммоля **IV** и 85 *мл* ксилола кипятят 20 час. в N_2, приливают 10%-ный р-р NaOH и 0,7 *л* воды, извлекают петр. эфиром **I**, очищ. хроматографированием на Al_2O_3 и через пикрат, выход 7,5%, т. пл. 88,5—90°; пикрат, т. пл. 206—208° (разл.; из сп.); маточные р-ры концентрируют и получают **II**, выход 56%, т. пл. 44,5—46°; пикрат, т. пл. 130—132° (разл.). 14 ммолей $(CH_3COO)_4Pb$ и 2,31 *г* **III** в 55 *мл* CH_3COOH кипятят 1,2 часа, разбавляют 0,3 *л* воды и извлекают петр. эфиром **II**, выход 51%. Обсуждается вопрос о стойкости синтезированных и близких к ним в-в. Д. Витковский

60560. Синтез 1-кето- и 1,11-дикетооктагидрохризена. Насипури, Чаудхури, Рой (A synthesis of 1-oxo- and 1:11-dioxooctahydrochrysene. Nasipuri D., Chaudhuri A. C., Roy J.), Chemistry and Industry, 1957, № 14, 422 (англ.)

Синтезированы 1-кето-(**I**) и 1,11-дикето-(**II**)-1,2,3,4,4а,11,12,12а-октагидрохризены, для чего конденсацией йодметилата β-диметиламиноэтил-β-нафтилкетона и этилового эфира β-кетоадипиновой к-ты в присутствии спирт. р-ра C_2H_5OK и гидролизом продукта CH_3COOH-HCl получен 3-(β-нафтил)-2-карбоксиметилциклогексен-2-он-1 [т. пл. 156°; семикарбазон (СК), т. пл. 218°], метиловый эфир которого, т. пл. 131°, гидрированием над Pt и последующим гидролизом превращен в к-ту $C_{18}H_{18}O_3$, т. пл. 170—172° (из ацетона); СК, т. пл. 228°,

циклизованную полифосфорьой к-той в **II**, выход 90%, т. пл. 175° (из CH_3OH); СК, т. пл. 264°; динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 275°; **II** восстановлен над Pd-Pt в **I**, т. пл. 164—165°; ДНФГ, т. пл. 266°, строение которого подтверждено превращением в 1-метилхризен. I синтезирован также гидрированием γ-(2-карбокси-3,4-дигидро-1-фенантрил)-масляной к-ты, циклизацией по Дикману диэтилового эфира полученной к-ты и гидролизом продукта спирт. р-ром щелочи.

Д. Витковский

60561. **Производные пентаэритрита. III. 2,6-диоксаспиро-(3,3)-гептан. Иссидоридес, Апрахамян** (Pentaerythritol derivatives. III. 2,6-dioxaspiro[3,3]-heptane. Issidorides Costas H., Aprahamian Nazar S.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1534 (англ.)

3-бромметил-3-оксиметилоксэтан (**I**) нагреванием с KOH превращен в 2,6-диоксаспиро-(3,3)-гептан (**II**), восстановленный $LiAlH_4$ в 2,2-диметил-1,3-пропандиол (**III**). К 150 *г* KOH и 20 *мл* воды приливают по каплям при 120—130° (т-ра бани)/10 *мм*, 0,22 моля **I**, смесь перегоняют при 150° (т-ра бани)/6 *мм*, и из остатка получают **II**, выход 34%, т. пл. 89—90° (из петр. эф). К 92 ммолям $LiAlH_4$ в 40 *мл* тетрагидрофурана (**IV**) приливают в течение 1 часа 38 ммолей **II** в 60 *мл* **IV**, кипятят 12 час., отгоняют 50 *мл* **IV**, приливают 12 *мл* этилацетата и 40 *мл* 6 н. H_2SO_4, перегоняют с паром и из остатка извлекают эфиром **III**, выход 56%, т. пл. 128—130° (из толуола). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 51248.

Д. Витковский

60562. **Каталитический гидрогенолиз в ряду фурановых соединений. Шуйкин Н. И., Бельский И. Ф.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 402—406

Изучено превращение α-изобутил-(**I**), α-изобутенил-(**II**) и α-пентенил-(**III**)-фуранов при гидрировании над скелетным Ni при 175° в системе проточного типа. Установлено, что основным направлением р-ции является разрыв 1—5 C—O-связи и сопряженных 1—5 и 4—5 связей с образованием вторич. спиртов и соответствующих им кетонов. Из фурфурола и бромистого изопропила получают изопропил-α-фурилкарбинол (**IV**), выход 73%, т. кип. 66—68°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4791, d_4^{20} 1,0297. Дегидратацией **IV** над Al_2O_3 при 350—400° получают **I**, выход 17%, т. кип. 128—128,5°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4415, d_4^{20} 0,8785, и **II**, выход 60%, т. кип. 155—156°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,5140, d_4^{20} 0,9416. Аналогично из *н*-бутил-α-фурилкарбинола, т. кип. 113—114°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4784, d_4^{20} 1,0035, получают **III**, выход 67%, т. кип. 60—60,5°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5006, d_4^{20} 0,9176. При гидрогенолизе 170 *г* **II** и 50 *г* **I**, проведенном в одинаковых условиях, получено катализата 165 и 48 *г* соответственно. Степень расщепления кольца в **I** и во **II** при гидрогенолизе в равных условиях составляет соответственно 74 и 81%. Из катализата **II** разгонкой выделены следующие соединения (приведенное в-во, выход в % от веса катализата, т. кип., $n^{20}D$, d_4^{20}): 2-метилгексанол-4, 14, 135—135,5°/788 *мм*, 1,4070, 0,8120 (семикарбазон, т. пл. 152°); 2-метилгексанол-4, 8, 147—148°/758 *мм*, 1,4220, 0,8331; α-изобутилтетрагидрофуран, 19, 149—150°/755 *мм*, 1,4265, 0,8484; 2-метилгептанон-4, 25, 154,5—155°/752 *мм*, 1,4100, 0,8122 (семикарбазон, т. пл. 124°); 2-метилгептанол-4, 30, 164—164,5°/752 *мм*, 1,4220, 0, 8162; кроме того, выделены пентанон-3, 4%, т. кип. 90—105° (семикарбазон, т. пл. 136,5°), и гексанон-3, 5%, т. кип. 120—125° (семикарбазон, т. пл. 109—110°). Гидрированием 200 *г* **III** получено 192 *г* катализата, из которого выделены следующие соединения (приведено в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): октанон-3, 168—168,5°/750, 1,4178, 0,8264 (семикарбазон, т. пл. 92—93°); октанол-3, 3,3, 175—176°/745, 1,4270, 0,8344; α-амилтетрагидрофуран, 25, 181—182/750, 1,4323, 0,8532; нонанон-4, 36,3, 186—187°/745, 1,4204, 0,8257 (семикарбазон, т. пл. 85°); нонанол-4, 19,2, 191—192,5/750, 1,4292, 0,8263; нонанол-1, 3,3, 213—214, 1,4330, 0,8290; гексанон-3, 2, 121—125, —, —, (семикарбазон, т. пл. 109,5°).

Т. Краснова

60563. **Исследование в области производных фурана. Сообщение I. Реакции бром- и хлорметилирования некоторых сложных эфиров фуран-2-карбоновой кислоты. Минджоян А. Л., Африкян В. Г., Григорян М. Т.**, Докл. АН АрмССР, 1953, **17**, № 4, 97—106 (рез. арм.)

Эфиры фуранкарбоновой-2 к-ты (**I**) легко бром- и хлорметилируются в дихлорэтане в присутствии $ZnCl_2$; так, из 1 моля метилового или этилового эфиров **I** и 45 *г* параформальдегида в 250 *мл* $C_2H_4Cl_2$ и 0,25 моля $ZnCl_2$ при пропускании (2—2,5 часа, 24—26°), HBr получаются (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): метиловый (80, 116—118/17, 1,5420, 1,5568) и этиловый (84,8, 130—132/11, 1,5270, 1,4426) эфиры 5-бромметилфуранкарбоновой-2 к-ты; аналогично получены метиловый (82—83, 110—111/12), этиловый (**II**) (83—84, 118—119/12, 1,4970, 1,2304), *н*-пропиловый (87—88, 128—129/12, 1,4970, 1,1821), изопропиловый (84—88, 118—120/12, 1,4910, 1,1780), *н*-бутиловый (87—91, 137—138/12, 1,4910, 1,1571) и изобутиловый (90—92, 130—131/12, 1,4900, 1,1475) эфиры 5-хлорметилфуранкарбоновой-2 к-ты. **II** восстановлен Zn и CH_3COOH в этиловый эфир 5-метилфуранкарбоновой-2 к-ты, выход 81—83%, т. кип. 193—196°/680 *мм*, 97—99°/12 *мм*, гидролизованный 20%-ным р-ром NaOH в к-ту, т. пл. 108—109°.

Д. Витковский

60564. **Исследование в области производных фурана. Сообщение II. Синтез аминоэфиров фуран-2 и 5-бромфуран-2-карбоновых кислот и их солей. Минджоян А. Л., Григорян М. Т.**, Докл. АН АрмССР, 1953, **17**, № 4, 107—118 (рез. арм.)

Взаимодействием хлорангидридов фуранкарбоновой-2 (**I**) или 5-бромфуран-(**II**)-карбоновой-2 к-т с соответствующими аминоспиртами (АС) синтезированы аминоэфиры **I** (**IIIа-м**) и **II** (**IVа-м**), превращенные в йодметилаты (ИМ), йодэтилаты (ИЭ), хлор-

RC = CHCH = C (COOR′) O

III R = H; **IV** R = Br; а R′ = $CH_2CH_2N(CH_3)_2$, б R′ = $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, в R′ = $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, г R′ = $(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$, д R′ = $CH(CH_3)(CH_2)_2N(CH_3)_2$, е R′ = $CH(CH_3)(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, ж R′ = $CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2N(CH_3)_2$, з R′ = $CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2N(C_2H_5)_2$, и R′ = $C(CH_3)_2CH_2N(CH_3)_2$, к R′ = $C(CH_3)_2CH_2N(C_2H_5)_2$, л R′ = [CH (CH N $(CH_3)_2]_2$, м R′ = CH $[CH_2N(C_2H_5)_2]_2$

гидраты (ХГ) или бромгидраты (БГ). К 0,1 моля **I** или **II** в 50 *мл* C_6H_6 приливают при охлаждении 0,1 моля АС, кипятят 3—4 часа, встряхивают с 10%-ной HCl, водн. слой насыщают содой, добавляют 2—3 *мл* р-ра NaOH и извлекают эфиром (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20} и т. пл. ХГ, БГ, ИМ и ИЭ в °С) **IIIа**, 85,2, 145—146/20, 1,4854, 1,0784, 183, 146—147, 184—185, 123—124; **IIIб**, 86,8, 175—176/22, 1,4820, 1,0402, 132, 113—114, 107—108, 138—139; **IIIв**, 87,7, 134—136/20, 1,4833, 1,0584, 157, 150—151, 183—184, 155—156; **IIIг**, 88,1, 173—174/15, 1,4795, 1,0088, 132, 96—98, 76—77, 132—133; **IIIд**, 77,2, 134—135/12, 1,4803, 1,0322, 123—124, 111—112, 174—175, 149—150; **IIIе**, 92,1, 134—135/5, 1,4796, 1,0128, 98—99, 60—61, 108—109, 121—122; **IIIж**, 84,4, 136—137/19, 1,4778, 1,0145, 147, 107—108, 137—139, 82; **IIIз**, 85,7, 165—166/20, 1,4748, 0,9951; 161—163, —, —, 107; **IIIи**, 86,6, 125—126/16, 1,4761, 1,0137, 155, 117—118, 197, 147—149; **IIIк**, 90,9, 163—164/22, 1,4773, 0,9979, 169—170, 144—146, 107—108, —; **IIIл**, 94,1, 158—159, 1,4823, 1,0328, 126, 197—199, —, —, дийодметилат (ДИМ) 220—221, дийодэтилат (ДИЭ) 70—72; **IIIм**, 91,8, 191—192/12, 1,4772, 0,9875, 139, —, —, —, ДИЭ, 96—97; **IVа**, 90,5, 165—168/11, 1,5199, 1,4899, 168—169, 173—174, 235—236, 161—162; **IVб**, 91,3, 180—181/25, 1,5133, 1,3088, 160—162, 159—160, 166—167, 177—178, **IVв**, 80, 142—143/2,5, 1,5164,

1,3588, 173—174, 148—149, 181—182, 139—140; **IVг**, 85, 182—184, 1,5032, 1,2349, 70—71, 162—163, 144—146, 151—152; **IVд**, 80, 158—159/6, 1,5074, 1,2919, 94—95, 106—107, 116—117, 145—146; **IVе**, 82,3, 165—166/2, 1,5034, 1,2493, 138, 108—110, —, 179—180; **IVж**, 83,6, 171—172/10, 1,5079, 1,2846, 156, —, 150—151, 132—133; **IVз**, 84,8, 177—179/7, 1,5013, 1,2229, 125—127, 119—120, 111—112, 118—120; **IVи**, 90,6, 172—173/19, 1,5045, 1,2773, 184, 180—181, 206—207, 171—172; **IVк**, 85,4, 193—194/16, 1,4972, 1,2096, 153—155, 162—163, 169—170, —; **IVл**, 92, 161—162/6, 1,5131, 1,2931, 131, 176—177, —, —, ДИМ, 217—218, ДИЭ, 129—130; **IVм**, 85,5, 181—182/17, 1,4985, 1,1861, 180, 187—188, —, —, ДИМ, 152—153. Д. Витковский

60565. Исследование в области производных фурана. Сообщение III. Некоторые амиды фуран-2-карбоновой кислоты. Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Мнджоян Э. А., Докл. АН АрмССР, 1953, **17**, № 4, 119—124 (рез. арм.)

Нагреванием 3—4 часа в C_6H_6 хлорангидрида фуранкарбоновой-2 к-ты с соответствующими аминами синтезированы замещ. амиды фуранкарбоновой-2 к-ты (указан заместитель, выход в % и т. пл. в °С): тиазолил-2, 60,8, 142—143; 4-метилтиазолил-2, 70,7, 185—185,5; α-пиридил, 70,6, 87—88; β-пиридил, 51,8, 143—144; 4-пиримидил, 87,2, 98—99; бензил, 74,5, 113; $C_6H_5CH(CH_3)$, 82,3, 95—96; $C_6H_5CH(C_2H_5)$, 68,6, 110—111; $C_6H_5CH(C_3H_7)$, 69,5, 123; $C_6H_5CH_2CH(CH_3)$, 90, 83; $(C_6H_5)_2CH$, 72,8 155—156; дибензил, 68,6, 74; фенилбензил, 70,2, 111—112; C_6H_5, 92, 121; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 76,5, 100—101; *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, 83,1, 129; *n*-$C_3H_7OC_6H_4$, 86, 125. Д. Витковский

60566. Исследование в области производных фурана. Сообщение IV. Некоторые 5-алкил-, арил-, аралкилоксиметилфуран-2-карбоновые кислоты и соответствующие им алкиловые эфиры. Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Папаян Г. Л., Оганесян А. Н., Докл. АН АрмССР, 1953, **17**, № 5, 129—138 (рез. арм.)

Реакцией метилового эфира (**I**) 5-хлорметилфуранкарбоновой-2 к-ты (**II**) с соответствующими алкоголятами получены метиловые эфиры 5-алкоксиметилфуранкарбоновых-2 к-т (**IIIа—л**), гидролизованные в к-ты (**IVа—л**); из других эфиров **II** синтезированы эфиры (**Vа—з**). К р-ру 0,5 г-*атома* Na в 150—170 *мл* соответствующего спирта приливают по каплям 0,5 моля **I**, смесь кипятят 3 часа, отгоняют спирт,

$ROCH_2C = CHCH = C(COOR')O$

III $R' = CH_3$; **IV** $R' = H$, **а** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$, **в** $R =$ *н*-C_3H_7, **г** $R =$ *изо*-C_3H_7, **д** $R =$ *н*-C_4H_9, **е** $R = (CH_3)_2CHCH_2$, **ж** $R =$ *н*-C_5H_{11}, **з** $R = (CH_3)_2CHCH_2CH_2$, **и** $R = C_6H_5$, **к** $R = C_6H_5CH_2$, **л** $R = C_6H_5CH_2CH_2$; **Vа** $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$; **б** $R = R' = C_2H_5$; **в** $R = C_3H_7$, $R' = C_2H_5$, **г** $R = C_4H_9$, $R' = C_2H_5$; **д** $R = CH_3$, $R' = C_3H_7$; **е** $R = C_2H_5$, $R' = C_3H_7$; **ж** $R = R' = C_3H_7$; **з** R C_4H_9, $R' = C_3H_7$

приливают 150 *мл* воды и извлекают эфиры (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): **IIIа**, 80, 134—136/14, 1,4905, 1,1910; **IIIб**, 88.3, 119—120/4, 1,4858, 1,1561; **IIв**, 76.4, 146—148/7, 1,4769, 1,1482; **IIIг**, 67, 186—187/6, 1,5060, 1,2599; **IIIд**, 82,3, 155—160/8, 1,4700, 1,0742; **IIIе**, 70, 150—155/8, 1,4730, 1,0802; **IIIж**, 85,8, 180—185/4, 1,4680, 1,0201; **IIIз**, 70, 168/8, 1,4630, 0,9961; **IIIи**, 85,1, т. пл. 47—48°; **IIIк**, 71,5, 205—210/6, 1,5420, 1,1880; **IIIл**, 62,5, 210—215/7, 1,5420, 1,1549; аналогично получают **Vа**, 75,1, 143—144/5, 1,4840, 1,1614; **Vб**, 75,1, 185—186/4, 1,4855, 1,1463; **Vв**, 72,2, 129—130/4, 1,4860, 1,0861; **Vг**, 70, 164—166/8 1,4662, 1,0392; **Vд**, 70, 114—116/3, 1,4950, 1,2011; **Vе**, 88,1, 125—126/3, 1,4780, 1,1264; **Vж**, 73, 140—142,5, 1,4680, 1,0400; **Vз**, 79, 152—154/5, 1,4672, 1,0435. **IIIа—л** кипятят 2—3 часа со спирт. р-ром NaOH и выделяют (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): **IVа**, 72,6, 65—66; **IVб**, 75, 55—57; **IVв**, 78,3, 43—44; **IVг**, 71,5, 45—47; **IVд**, 76, 53—54; **IVе**, 76,3, 58; **IVж**, 82,9, 69—70; **IVз**, 76,1, 66; **IVи**, 80, 173—174; **IVк**, 83,3, 91—92; **IVл**, 73. Д. Витковский

60567. Исследования в области производных фурана. Сообщение V. Некоторые полиметилен-α,ω-*бис*-диалкилфурфуриламмониевые соли. Мнджоян А. Л., Бабиян Н. А., Докл. АН АрмССР, 1953, **17**, № 5, 139—143 (рез. арм.)

Кипячением 6—8 час. 0,032 моля диметил- или диэтилфурфуриламинов с 0,01 моля α,ω-дибромполиметиленов в ацетоне или абс. спирте получены предназначенные для фармакологич. испытаний бромиды *бис*-четвертичных оснований $OCH=CHCH=CCH_2N^+$-$(R_2)(CH_2)_nN^+(R_2)CH_2C = CHCH = CHO\ 2Br^-$ **I** $R = CH_3$; **а** $n = 2$, **б** $n = 3$, **в** $n = 4$, **г** $n = 10$; **II** $R = C_2H_5$; **а** $n = 10$, **б** $n = 4$, **в** $n = 3$) (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): **Iа**, 40, 220—221; **Iб**, 55, 207—208; **Iв**, 88, 203—204; **Iг**, 80, 165—167; **IIа**, 40, 168—170; **IIб**, 50, 194—196; **IIв**, 30, 139—140. Д. Витковский

60568. Исследование в области производных фурана. Сообщение VI. Некоторые диалкиламиноалкиловые эфиры 5-алкоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты. Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Дохикян А. А., Папаян Г. Л., Докл. АН АрмССР, 1953, **17**, № 5, 145—159 (рез. арм.)

Для выяснения влияния строения фурановых соединений на физиологич. активность, конденсацией хлорангидридов (**Iа—з**) 5-алкоксиметилфуранкарбоновых-2 к-т (**IIа—з**), алкил = **а** CH_3, **б** C_2H_5, **в** *н*-C_3H_7, **г** *изо*-C_3H_7, **д** *н*-C_4H_9, **е** $(CH_3)_2CHCH_2$, **ж** *н*-C_5H_{11}, **з** $(CH_3)_2$-$CHCH_2CH_2$ и диалкил- или тетраалкилдиаминоалканолов синтезированы диалкиламиноалкиловые (**IIIа—р**), (**IVа—р**), (**Vа—р**) и (**VIа—р**) и тетраалкилдиаминоалкиловые (**VIIа—р**) эфиры **IIа—з**. Смесь 0,1 моля

$ROCH_2C = CHCH = C[COOR'N(R'')_2]O$

III $R' = CH_2CH_2$; **IV** $R' = CH(CH_3)CH_2$; **V** $R' = CH(CH_3)CH(CH_3)$; **VI** $R' = CH_2C(CH_3)_2CH_2$; **VII** $R' = CH(CH_2NR_2)CH_2$, **а** $R = R'' = CH_3$; **б** $R = CH_3$, $R'' = C_2H_5$; **в** $R = C_2H_5$, $R'' = CH_3$; **г** $R = R'' = C_2H_5$; **д** $R = C_3H_7$, $R'' = CH_3$; **е** $R = C_3H_7$, $R'' = C_2H_5$; **ж** $R =$ *изо*-C_3H_7, $R'' = CH_3$; **з** $R =$ *изо*-C_3H_7, $R'' = C_2H_5$; **и** $R =$ *н*-C_4H_9, $R'' = CH_3$; **к** $R =$ *н*-C_4H_9, $R'' = C_2H_5$; **л** $R =$ *изо*-C_4H_9, $R'' = CH_3$; **м** $R =$ *изо*-C_4H_9, $R'' = C_2H_5$; **н** $R =$ *н*-C_5H_{11}, $R'' = CH_3$; **о** $R =$ *н*-C_5H_{11}, $R'' = C_2H_5$; **п** $R'' = (CH_3)_2CHCH_2CH_2$, $R'' = CH_3$; **р** $R = (CH_3)_2CHCH_2CH_2$, $R'' = C_2H_5$

IIа—з в 0,1 *л* C_6H_6 и 0,12 моля $SOCl_2$ в 40—50 *мл* C_6H_6 кипятят 6 час. и выделяют (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}) **Iа**, 86, 120—122/7, 1,5190, 1,2707; **Iб**, 82,1, 104—105/4, 1,5080; 1,2820; **Iв**, 88,8, 113—114/3, 1,5000, 1,1710; **Iг**, 80, 112—113/3, 1,5070, 12094; **Iд**, 87,5, 134—135/5, 1,4990, 1,1128; **Iе**, 81,2, 126—127/3, 1,4957, 1,1375; **Iж**, 80, 155/7, 1,4930, 1,1139; **Iз**, 85, 145—147/7, 1,4930, 1,1209. К 0,1 моля **Iа—з** в 60—70 *мл* C_6H_6 приливают при охлаждении 0,1 моля соответствующего аминоалканола, кипятят 4—5 час., встряхивают с 10%-ной HCl, р-р насыщают содой, приливают 3—5 *мл* р-ра NaOH и извлекают эфиром (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20} и т. пл. йодметилатов, йодэтилатов и хлоргидратов): **IIIа**, 77,7, 143—144/4, 1,4820, 1,0930, 153, 126, 65—66; **IIIб**, 74,2, 154—155/4, 1,4770, 1,0487, 91—92, 93—94, 124; **IIIв**, 71, 145—146/3, 1,4775, 1,0793, 195, 84—85, 102—103; **IIIг**, 72, 156—157/3, 1,4770, 1,0361, —, —, 106; **IIIд**, 76, 182—183/4, 1,4745, 1,0605, 163, 135, 77; **IIIе**, 74, 191—192/4, 1,4730, 1,0343, 59—60, —, 85; **IIIж**, 78, 160—161/6, 1,4740, 1,0518, —, —, —; **IIIз**, 75,3, 168—169/6, 1,4840, 1,0583, —, —, —; **IIIи**, 75,7 169—170/3, 1,4751, 1,0413, 130, 117—118, 63—64; **IIIк**, 73, 179—180, 1,4745, 1,0207, 53—54, —, —; **IIIл**, 80,5, 171—172/2, 1,4730, 1,0379, —, —, —; **IIIм**, 81,2, 182—183/2, 1,4720, 1,0182, —, —, —; **IIIн**, 85.7, 197—198/2, 1,4725, 1,0213, 72—78, 52—53, 97—98; **IIIо**, 81,9, 201—202/2, 1,4695, 1,0052, 64—65, —, 77—78; **IIIп**, 90,9, 202/4, 1,4725, 1,0227, 78, —, 90; **IIIр**, 87,4, 172—173/4, 1,4690, 1,0014, —, 92, 63; **IVа**, 70, 150—151/4, 1, 4760, 1,0514, 128—129, 108—109, 64—65; **IVб**, 71,4, 160/4,

1,4760, 1,0289. —, 78, —; **IVв**, 76,5, 153—154/3, 1,4732, 1,0379, 130—131, 68—69, 98—99; **IVг**, 70, 160—161/3, 1,4732, 1,0165, 86—87, —, 126; **IVе**, 70, 178—179/3, 1,4723, 1,0011, —, —, —; **IVж**, 82,5, 168—169/6, 1,4730, 1,0366, —, —, —; **IVз**, 79, 176—178/6, 1,4785, 1,0328, —, —, —; **IVи**, 75,2 178—179/3, 1,4721, 1,0148, 58—59, —, 117—118; **IVк**, 70, 187—188/3, 1,4720, 1,0002, —, —, —; **IVл**, 80, 170—171/2, 1,4690, 1,0100, —, —, —; **IVм**, 70, 177—178/2, 1,4695, 0,9942, —, —, —; **IVн**, 97,8, 188—189/2, 1,4687, 1,0014, 90—95, 72—73, 126—127; **IVо**, 92, 207—208/2, 1,4670, 0,9851, —, —, —; **IVп**, 89,5, 187/2, 1,4635, 0,9940, 102, 60, 137; **IVр**, 80,9, 198/2, 1,4690, 0,9870, —, —, —; **Vа**, 75, 152—153/4, 1,4760, 1,0382, 98—99, —, —; **Vб**, 70, 155—156/3, 1,4740, 1,0198, —, —, —; **Vв**, 76,5, 164—165/4, 1,4741, 1,0281, 144—145, 91—92, 100; **Vг**, 70, 188—189/4, 1,4710, 1,0088, —, —, —; **Vд**, 70, 168—169/4, 1,4710, 1,0122, 83, —, 101; **Vе**, 73,8, 178—180/4, 1,4712, 1,0045, —, —, —; **Vж**, 80,5, 162—163/5 1,4680, 1,0136, —, —, —; **Vз**, 81,8, 185—186/2, 1,4690, 1,0019, —, —, —; **Vи**, 77,5, 181—182/3, 1,4712, 1,0090, —, —, —; **Vк**, 70, 197—198/3, 1,4700, 0,9919, —, —, —; **Vл**, 70, 166—167,2, 1,4680, 0,9973, —, —, —; **Vм**, 75, 174—175/2, 1,4680, 0,9956, —, —, —; **Vн**, 96,6, 181—182/2, 1,4680, 0,9928, —, —, 101—103; **Vо**, 82,1, 186—187/2, 1,4680, 0,9846, —, —, —; **Vп**, 92,7 205/4, 1,4670, 0,9899, 88, 90, 114; **Vр**, 83,1, 193/2, 1,4670, 0,9791, —, —, —; **VIа**, 70,7, 153—154/4, 1,4790, 1,0506, 104, —, 83—85; **VIб**, 70, 162—163/4, 1,4730, 1,0171, 97—98, —, —; **VIв**, 70, 169—170/4, 1,4740, 1,0281, 131—132, 103—102, —; **VIг**, 70, 180—182/4, 1,4720, 1,0078, —, —, —; **VIд**, 70, 163—164/3, 1,4704, 1,0080, 120—121, —, —; **VIе**, 70, 177—178/3, 1,4700, 0,9982, 104—105, —, —; **VIж**, 80,3, 162—163/6, 1,4700, 1,0163, —, —, —; **VIз**, 72,5, 177—178/6, 1,4670, 1,0000, —, —, —; **VIи**, 70, 174—175/3, 1,4710, 1,0072, 115—117, —, 61—62; **VIк**, 72, 187—188/3, 1,4708, 0,9936, —, —, —; **Vл**, 70, 162—163,2, 1,4650, 0,9947, —, —, —; **VIм**, 70, 176—177/2, 1,4650, 0,9851, 117—118, —, —; **VIн**, 78,3, 176—177/2, 1,4690, 0,9992, —, —; **VIо**, 70, 180—181/2, 1,4660, 0,9987, 126—127, —, 91—93; **VIп**, 82,2, 176/2, 1,4639, 0,9834, 107, —, 85; **VIр**, 76,4 185/2, 1,4655, 0,9776, 125, —, —; **VIIа**, 72, 155—156/3, 1,4780, 1,0560, 83—84, 103—104, 65—66; **VIIб**, 74,5, 174—175/3, 1,4750, 1,0086, 179, 99—100, 139—140; **VIIв**, 70, 159—160/3, 1,4770, 1,0324, —, —, —; **VIIг**, 70, 180—181, 1,4730, 1,0026, —, —, —; **VIIд**, 70, 168—169/3, 1,4730, 1,0226, 67—68, 62—63, —; **VIIе**, 74,8, 191—192/3, 1,4720, 0,9950, 154—155, 84—85, —; **VIIж**, 73,2, 194—195, 1,4770, 1,0275, 81—82, —, —; **VIIз**, 76, 190—191/1, 1,4678, 0,9930, 85, —, —; **VIIи**, 71, 180—181/3, 1,4782, 1,0349, 67—68, —, —; **VIIк**, 71,4, 203—204/3, 1,4715, 0,9882, —, —, —; **VIIл**, 72, 176—177/2, 1,4730, 1,0227, 66—67, —, —; **VIIм**, 66, 186—187/2, 1,4700, 0,9884, —, —, —; **VIIн**, 74,1, 200—201/2, 1,4690, 0,9904, —, —, —; **VIIо**, 66,2, 205—206/2, 1,4700, 0,9832, —, —, —; **VIIп**, 61,2, 210/2, 1,4668, 0,9748, —, —, 136; **VIIр**, 86, 210/2, 1,4678, 0,9750, —, —, 144.

Д. Витковский

60569. Исследование в области производных фурана. Сообщение VII. Методы получения некоторых производных фурана. Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Григорян М. Т., Диванян Н. М., Докл. АН АрмССР, 1953, **17,** № 5, 161—172 (рез. арм.)

Описано получение 5-бензил-(**I**, т. пл. 104—105°) и 5-метил-(**II**, т. пл. 108—109°)-фуранкарбоновых-2 к-т щел. гидролизом их метиловых эфиров (МЭ); синтез хлорангидридов **I** (т. кип. 153—155°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5835, d_4^{20} 1,2306) и **II** (т. кип. 91—92°/35 *мм*, т. пл. 30—33°) нагреванием 4—5 час. **I** или **II** с $SOCl_2$ в C_6H_6; восстановление МЭ 5-хлорметилфуранкарбоновой-2 к-ты (**III**) Zn-пылью и CH_3COOH в МЭ **II**, выход 81—83%, т. кип. 193—196°/680 *мм*, $n^{20}D$ 1,4930, d_4^{20} 1,1352; превращение **III** нагреванием 4—5 час. с $NH(C_2H_5)_2$ в C_6H_6 в МЭ 4-диэтиламинометилфуранкарбоновой-2 к-ты, выход 85,3—94,7%, т. кип. 102—103/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4857, d_4^{20} 1,0520. Кроме того, взаимодействием хлорангидрида фуранкарбоновой-2 к-ты (**IV** к-та) с хлоргидратом тиосемикарбазида в пиридине получен фуроил-2-тиосемикарбазид (**V**), выход 50—55,4%, т. пл. 203°; пропусканием HCl в течение 5—6 час. в кипящую смесь 0,2 моля **IV** и 1,2 моля этиленхлоргидрина синтезированы β-хлорэтиловый эфир **IV**, выход 71,9—72,7%, т. кип. 126—128°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5040, d_4^{20} 1,2817, хлорметилированный (см. РЖХим, 1957, 60566) в хлорэтиловый эфир **III**, выход 78,9—79,8%, т. кип. 145—146°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5310, d_4^{20} 1,3571; МЭ 5-диэтиламинометилфуранкарбоновой-2 к-ты восстановлен $LiAlH_4$ в эфире (16—18 час., 20°) в 5-диэтиламинометилфурил-2-карбинол, выход 80,2—83,5%, т. кип. 120—122°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4890, d_4^{20} 1,033; нагреванием (3 часа, 145—150°) 5-бензилфуроил-2-тиосемикарбазида или **V** со спирт. р-ром CH_3ONa получены 3-(5-бензилфурил-2)- (выход 83,6—87,6%, т. пл. 240°) и 3-(фурил-2)- (выход 83,8—89,8%, т. пл. 272—273°), 5-меркаптотриазолы-1,2,4; нагреванием (2 часа, 90—95°) смеси бутилмеркаптида-Na в толуоле с **III** синтезирован МЭ 5-*н*-бутилмеркаптометилфуранкарбоновой-2 к-ты, выход 89,1—92,9%, т. кип. 153—155°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5233, d_4^{20} 1,1129. МЭ **II** (выход 62,3—63,8%, т. кип. 150—155°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5580, d_4^{20} 1,1314) получен р-цией 0,13 моля **III** и 0,2 *л* C_6H_6 в присутствии 0,3 моля $AlCl_3$ (4—5 час., 80—85°).

Д. Витковский

60570. Исследование в области производных фурана. Сообщение VIII. Некоторые смешанные эфиры фурилалкил, циклогексил, арил и арилалкил карбинолов. Мнджоян А. Л., Мнджоян О. Л., Багдасарян Э. Р., Докл. АН АрмССР, 1956, **23,** № 4, 175—181 (рез. арм.)

С целью изучения биологич. активности и фармакологич. свойств соединений, содержащих фурановый цикл, синтезирован по Гриньяру фурилпропилкарбинол (**I**) и его производные. Конденсацией Na-алкоголята **I** и его гомологов с диметил-(**II**) и диэтиламиноэтилхлоридом (**III**) получен ряд эфиров (**IIIа—з**) и (**IVа—з**). Изучена никотинолитич. и мускаринолитич.

$$\overline{OCH=CHCH=C}CHROCH_2CH_2NR'_2$$

III $R'=CH_3$; **IV** $R'=C_2H_5$; **а** $R=CH_3$, **б** $R=C_2H_5$, **в** $R=C_3H_7$, **г** $R=C_4H_9$, **д** $R=C_5H_{11}$, **е** $R=C_6H_5$, **ж** $R=C_6H_5CH_2$, **з** $R=C_6H_5CH_2CH_2$

активность оксалатов (ОК) **IV**. Йодметилат (ИМ) **IIIв** обладает курареподобными свойствами. К 5 *г* Mg в 100 *мл* абс. эфира приливают р-р 32 *г* *н*-C_3H_7Br в 100 *мл* абс. эфира, по растворении Mg добавляют при охлаждении р-р 18,2 *г* фурфурола в 100 *мл* абс. эфира, смесь кипятят 1 час, по охлаждении добавляют р-р 34 *г* NH_4Cl, отделяют эфирный слой, остаток экстрагируют эфиром и получают **I**, выход 71,4%, т. кип. 89—91°/11 *мм*. К суспензии 3 *г* Na в 100 *мл* абс. толуола при 70° добавляют р-р 20,1 *г* **I** в 50 *мл* абс. толуола и затем 15 *г* **II** в 100 *мл* абс. толуола кипятят 16 час., по охлаждении отделяют осадок, отгоняют толуол, к остатку приливают 50 *мл* воды, 22 *мл* 2,4 н. HCl и 100 *мл* эфира, водн. слой обрабатывают 10%-ным р-ром KOH, экстрагируют эфиром и получают **IIIв**, выход 35%, т. кип. 104—106°/3 *мм*; ОК, т. пл. 104—106°; ИМ, т. пл. 147°; йодэтилат (ИЭ), т. пл. 43—45°. Аналогично получают следующие **III** и **IV** (указано в-во, выход в % т. кип. в °С/*мм*, соли, т. пл. в °С): **IIIа**, 56,3, 78/2, ОК, 86—88, ИМ, 98—100, ИЭ, 62—64; **IIIб**, 53,39, 69—70/1, ОК, 95—97, ИМ, 88—90, ИЭ, 84—86; **IIIг**, 32,8, 105—106/2, ОК, 110—112; **IIIд**, 35,5, 124—126/3, ОК, 131—133, ИМ, 167; **IIIе**, 46,2, 130—131/3, ОК, 125—126, ИМ, 78—80; **IIIз**, 32,6, 220/1, ОК, 95—96; **IVа**, 48,9, 91/1, ОК, 90—92, ИМ, 90—92, ИЭ, 53—55; **IVб**, 44,8, 84—85/1, ОК 69—71, ИМ, 80—82, ИЭ, 92—94; **IVв**, 57,8, 110—115/2, ОК, 85—87, ИМ, 260—262, ИЭ, 75—77; **IVг**,

31,7, 112—115/3, ОК, 100; **IVд**, 34,7, 135—136/3, ОК, 125; **IVе**, 42,7, 148—149/3, ОК, 118—119, ИЭ, 171—172; **IVж**, 42,1, ОК, 114; **IVз**, 33,5, 172—175/0,5, ОК, 78—80, ИМ, 165—167.

Р. Журин

60571. Исследование в области производных фурана. Сообщение IX. Некоторые аминоэфиры 5-арил, аралкилоксиметил - фуран - 2 - карбоновых кислот. **Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Оганесян А. Н., Папаян Г. Л.**, Докл. АН АрмССР, 1956, **23**, № 5, 205—213 (рез. арм.)

С целью получения новых анестезирующих в-в нагреванием хлорангидридов 5-феноксиметил-(I), 5-бензилоксиметил-(II) или 5-фенетоксиметил-(III)-фуранкарбоновых-2 к-т с диалкиламиноспиртами синтезированы аминоэфиры 5-арилоксиметилфуранкарбоновых-2 к-т (**IVа—к**), (**Vа—к**) и (**VIа—к**). 0,1 моля **I—III** в 80—100 *мл* C_6H_6 и 0,1 моля аминоспирта в 50—60 *мл*

$$ROCH_2\overline{C=CHCH=C(COOR')O}$$

IV $R=C_6H_5$; **V** $R=C_6H_5CH_2$; **VI** $R=C_6H_5CH_2CH_2$; **а** $R'=CH_2CH_2N(CH_3)_2$, **б** $R'=CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, **в** $R'=(CH_2)_2CH(CH_3)N(CH_3)_2$; **г** $R'=(CH_2)_2CH(CH_3)N(C_2H_5)_2$, **д** $R'=CH_2(CH_3)_2CH_2N(CH_3)_2$, **е** $R'=CH_2C(CH_3)_2CH_2N(C_2H_5)_2$, **ж** $R=CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)N(CH_3)_2$, **з** $R'=CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)N(C_2H_5)_2$, **и** $R'=CH[(CH_2N(CH_3)_2]_2$, **к** $R'=CH[CH_2N(C_2H_5)_2]_2$.

C_6H_6 нагревают 4 часа и выделяют (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20} и т. пл. хлоргидратов (ХГ), йодметилатов (ИМ) и или йодэтилатов (ИЭ) в °С): **IVа**, 82, 206—207/3, т. пл. 47°, ХГ, 181—183, ИМ, 145—146; **IVб**, 70, 219—220/3, 1,5284, 1,1098, ХГ, 139—140, ИМ, 85—86, ИЭ, 100—101; **IVв**, 90, 207—208/3, 1,5220, 1,0993, ХГ, 156—157, ИМ, 119—120; **IVг**, 70, 233—234/4, 1,5220, 1,0832, ИЭ, 145—146; **IVд**, 70, 214—215/3, т. пл. 52—53°, ХГ, 159—160, ИМ, 179—180; **IVе**, 70, 225—226/3, т. пл. 54°, ИМ, 110—111; **IVж**, 73, 226—227/5, 1,5210, 1,0875, ХГ, 123—124; **IVз**, 76, 1, 226—227/4, 1,5150, 1,0664; **IVи**, 71, 223—224/4, 1,5230, 1,0971, ИМ, 81—82; **IVк**, 70,5, 234—235/5, 1,5130, 1,0602, ИМ, 105—106, ИЭ, 97—98; **Vа**, 75,2, 214—216/4, 1,5270, 1,1230, ХГ, 84—85, ИМ, 108—109; **Vб**, 80,5, 229—230/5, 1,5192, 1,0911, ХГ, 89—90, ИМ, 89—90; **Vв**, 79, 234—235/5, 1,5160, 1,0810, ХГ, 99—100; **Vг**, 73,6, 246—247/5, 1,5110, 0,0611; **Vд**, 70,8, 214—215/3, 1,5110, 1,0630, ИЭ, 73—74; **Vе**, 74, 226—267/4, 1,5070, 1,0453; ИМ, 85—86; **Vж**, 78, 243—245/4, 1,5170, 1,0790, ХГ, 90—91; **Vз**, 71,3, 251—253/4, 1,5210, 1,0839; **Vи**, 69, 241—243/4, 1,5202, 1,0874; **Vк**, 70, 256—258/4, 1,5090, 1,0587; **VIа**, 60,2, 200—202/5, 1,5170, 1,0947, ИМ, 89—90; **VIб**, 65, 210—212/5, 1,5160, 1,0813; **VIв**, 70,3, 204—205/5, 1,5120, 1,0699, ИМ, 108—109; **VIг**, 93,9, 220—221/5, 1,5080, 1,0532; **VIд**, 63,1, 223—225/5, 1,5000, 1,0446, ИМ, 132—133; **Vе**, 68,5, 229—230/5, 1,5030, 1,0386, ИМ, 105—106; **VIж**, 63, 213—215/5, 1,5190, 1,0765; **VIз**, 63,7, 224—225/5, 1,5050, 1,0412; **VIи**, 67, 208—209/3, 1,5050, 1,0484, ИМ, 84—85; **Vк**, 63,6, 215—217/3, 1,5170, 1,0556.

Д. Витковский

60572. Исследование в области производных фурана. Сообщение X. Синтез некоторых 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот и их эфиров. **Мнджоян А. Л., Диванян Н. М.**, Докл. АН АрмССР, 1957, **24**, № 1, 37—42 (рез. арм.)

Конденсацией этилового эфира 5-хлорметилфуранкарбоновой-2 к-ты (**I**) с RSH получены этиловые эфиры 5-алкилмеркаптометилфуранкарбоновых-2 к-т (**IIа—з**), гидролизованные 10%-ным р-ром NaOH в соответствующие к-ты (**IIIа—з; а** алкил = CH_3, **б** C_2H_5, **в** C_3H_7, **г** *изо*-C_3H_7, **д** *н*-C_4H_9, **е** *изо*-C_4H_9, **ж** *н*-C_5H_{11}, **з** $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$). К взвеси 0,25 моля Na в 0,1 *л* толуола приливают по каплям при 40—50° 0,33 моля RSH, оставляют на несколько часов, добавляют (2—2,5 часа) и 0,25 моля **I**, нагревают 2 часа при 90—95°, перегоняют и получают (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/5 *мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): **IIа**, 82, 120, 1,5230, 1,1649; **IIб**, 92,8, 123, 1,5180, 1,1329; **IIв**, 74,8, 139, 1,5108, 1,1180; **IIг**, 83, 130, 1,5000, 1,0939; **IIд**, 94, 143—144, 1,5030, 1,0888; **IIе**, 85,2, 140, 1,5103, 1,0830; **IIж**, 80,4, 149, 1,5038, 1,0786; **IIз**, 70, 150, 1,5010, 1,0630, гидролизуемые в (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): **IIIа**, 87,2, 81—82; **IIIб**, 84,4, 68—69; **IIIв**, 99, 78; **IIIг**, 98, 96; **IIIд**, 95, 60; **IIIе**, 94,8, 76; **IIIж**, 96,5, 67; **IIIз**, 96, 64.

Д. Витковский

60573. Исследование в области производных фурана. Сообщение XI. Синтез некоторых эфиров 5-диалкиламинометилфуран-2-карбоновых кислот и их солей. **Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Григорян М. Т.**, Докл. АН АрмССР, 1957, **24**, № 2, 73—84 (рез. арм.)

Бром- и хлорметилированием алкиловых эфиров фуранкарбоновой-2 к-ты получены эфиры 5-галоидметилфуранкарбоновой-2 к-ты, которые действием вторичных аминов превращены в соответствующие эфиры 5-диалкиламинометилфуранкарбоновых-2 к-т ф-лы $(R')_2NCH_2\overline{C=CHCH=(COOR)O}$ (**I**). Получены соли **I** с HCl и R″J, где R″ = алкил. К р-ру 0,1 моля этилового эфира 5-хлорметилфуранкарбоновой-2 к-ты в 30 *мл* абс. C_6H_6 приливают при охлаждении и перемешивании р-р 0,2 моля диэтиламина в 50 *мл* C_6H_6, смесь нагревают на масляной бане 4—5 час., охлаждают, подкисляют 10%-ной HCl, водн. слой насыщают Na_2CO_3 и извлекают эфиром **I** ($R=R'=C_2H_5$). Получены **I** (приведены R, R′ выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, хлоргидрат, т. пл. в °С): CH_3, CH_3, 75, 130—131/3, 1,5080, 1,0682, 94—95; CH_3, C_2H_5, 95,3, 102—103/1,5, 1,4857, 1,0520, 158—159; CH_3, C_3H_7, 76,3, 120—122/1,5, 1,4750, 1,0144, 133—134; CH_3, C_4H_9, 86,5, 150—151/2,5, 1,4710, 0,9877, 133—134; C_2H_5, CH_3, 84,6, 108—110/1,5, 1,4830, 1,0576, 154—155; C_2H_5, C_2H_5, 90, 112—114/1,5, 1,4770, 1,0256, 158—159; C_2H_5, C_3H_7, 82,2, 136—138/2, 1,4720, 0,9956, 99—100; C_2H_5, C_4H_9, 80,3, 148—150/1,5, 1,4680, 0,9815, 90—91; C_3H_7, CH_3, 82,9, 137—138/2, 1,4800, 1,0386, 128—129; C_3H_7, C_2H_5, 92, 123—124/5, 1,4760, 1,0105, 111—112; C_3H_7, C_3H_7, 84, 159—160/5,5, 1,4690, 0,9802, 102—103; C_3H_7, C_4H_9, 82,7, 158—160/1,5, 1,4670 0,9642, 110—111; $(CH_3)_2CH$, CH_3, 90, 96—98/1,5, 1,4766, 1,0324, 134—135; $(CH_3)_2CH$, C_2H_5, 93,6, 124—125/3, 1,4745, 1,0171, 132—133; $(CH_3)_2CH$, C_3H_7, 91,5, 169—171/4, —, —, 87—89; $(CH_3)_2CH$, C_4H_9, 82,5, 146—148/1,5, 1,4640, 0,9613, 191—132; C_4H_9, CH_3, 90,4, 114—116/1,5, 1,4789, 1,0237, 149—150; C_4H_9, C_2H_5, 92,3, 147—148/3, 1,4740, 1,0012, 108—109; C_4H_9, C_3H_7, 80, 166,5—167/2,5, 1,4685, 0,9738, 103—104; C_4H_9, C_4H_9, 80,5, 165—168/1,5, -,4640, 0,9608, —; $(CH_3)_2CHCH_2$, CH_3, 90, 109—110/1,5, 1,4720, 1,0161, 178—179; $(CH_3)_2CHCH_2$, C_2H_5, 83,6, 121—123/1,5, 1,4732, 0,9972, 138—139; $(CH_3)_2CHCH_2$, C_3H_7, 82,3, 162—163/2, 1,4670, 0,9695, 127—128; $(CH_3)_2CHCH_2$, C_4H_9, 81,8, 163—164/1,5, 1,4640, 0,956, 125—126. Получены соли **I** с R″J (приведены R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °С): CH_3, CH_3, CH_3, 98,6, 169—170; CH_3, CH_3, C_2H_5, 96,4, 144—145; CH_3, CH_3, C_3H_7, 95,3, 152—154; CH_3, CH_3, $(CH_3)_2CH$, 97,8, 81—82; CH_3, C_2H_5, CH_3, 95,9, 150—151; CH_3, C_2H_5, C_2H_5, 97,2, 154—156; CH_3, C_2H_5, C_3H_7, 108—109; CH_3, C_3H_7, CH_3, 98, 117—118; CH_3, C_3H_7, C_2H_5, 96,5, 132—133; CH_3, C_3H_7, C_3H_7, 97,4, 139—140; CH_3, C_4H_9, CH_3, 98,1, 142—143; CH_3, C_4H_9, C_2H_5, 96,3, 112—113; CH_3, C_4H_9, C_3H_7, 96,6, 86—87; CH_3, C_4H_9, $(CH_3)_2CH$, 97,6, 124—125; C_2H_5, CH_3, CH_3, 97,9, 200—201; C_2H_5, CH_3, C_2H_5, 96,3, 130—131; C_2H_5, CH_3, C_3H_7, 96,8, —; C_2H_5, CH_3, $(CH_3)_2CH$, 97,7, 124—125; C_2H_5, C_2H_5, CH_3, 97,4, 119—120; C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, 96,5, 150—152; C_2H_5, C_2H_5, C_3H_7, 95,9, 89—90; C_2H_5, C_3H_7, CH_3, 95,7, 139—140; C_2H_5, C_3H_7, C_2H_5, 96,2, 122—123; C_2H_5, C_3H_7, C_3H_7, 96,8, 167—168; C_2H_5, C_4H_9, CH_3, 96,6, 154—155; C_2H_5, C_4H_9, C_2H_5, 96,1, 148—149; C_3H_7, CH_3, CH_3, 97,9, 135—136; C_3H_7, CH_3, C_2H_5, 98,2, 65—67; C_3H_7, CH_3, $(CH_3)_2CH$, 97,1, 132—133; C_3H_7, C_2H_5, CH_3, 97,8, 92—93;

C_3H_7, C_2H_5, C_2H_5, 95,8, 134—136; C_3H_7, C_2H_5, C_3H_7, 96,4, 98—99; C_3H_7, C_3H_7, CH_3, 97,3, 144—146; C_3H_7, C_3H_7, C_2H_5, 96,1, 153—154; C_3H_7, C_3H_7, C_3H_7, 98,1, 173—174; C_3H_7, C_3H_7, $(CH_3)_2CH$, 97,2, 106—107; C_3H_7, C_4H_9, CH_3, 96,3, 114—115; C_3H_7, C_4H_9, C_2H_5, 95,5, 143—144; C_3H_7, C_4H_9, C_3H_7, 95,8, 127—129; $(CH_3)_2CH$, CH_3, CH_3, 97.2. 181—182; $(CH_3)_2CH$, CH_3, C_2H_5, 97,4, 126—127; $(CH_3)_2CH$, CH_3, C_3H_7, 97,2, 89—90; $(CH_3)_2CH$, CH_3, $(CH_3)_2CH$, 97.4, 134—135; $(CH_3)_2CH$, C_2H_5, CH_3, 97,3, 92—93; $(CH_3)_2CH$, C_2H_5, C_2H_5, 96.1, 135—136; $(CH_3)_2CH$, C_2H_5, C_3H_7, 96,7. 92—93; $(CH_3)_2CH$, C_3H_7, CH_3, 95,1, 118—119; $(CH_3)_2CH$, C_3H_7, C_2H_5, 96,3, 142—143; $(CH_3)_2CH$, C_3H_7, C_3H_7, 97,8, 160—161; $(CH_3)_2CH$, C_4H_9, CH_3, 98,1, 134—135; $(CH_3)_2CH$, C_4H_9, C_2H_5, 95,5, 162—163; $(CH_3)_2CH$, C_4H_9, C_3H_7, 94.5, 132—133; C_4H_9, CH_3, CH_3, 95.3, 87—88; C_4H_9, CH_3, C_2H_5, 96,8, 70—71; C_4H_9, CH_3, $(CH_3)_2CH$, 96.3, 89—90; C_4H_9, C_2H_5, CH_3, 97.4, 97—98, C_4H_9, C_2H_5, C_2H_5, 97,2, 108—109; C_4H_9, C_2H_5, C_3H_7, 98,3, 102—103; C_4H_9, C_3H_7, CH_3, 98,3, .140—141; C_4H_9, C_3H_7, C_2H_5, 97,1, 135—136; C_4H_9, C_3H_7, C_3H_7, 97,3, 156—157; C_4H_9, C_4H_9, CH_3, 96,6, 94—95; C_4H_9, C_4H_9, C_2H_5, 95.9, 119—120; $(CH_3)_2CHCH_2$, CH_3, CH_3, 97,8, 159—160; $(CH_3)_2CHCH_2$ CH_3, C_2H_5, 95,8, 114—115; $(CH_3)_2CH$-CH_2, CH_3, C_3H_7, 94,9, 90—91; $(CH_3)_2CHCH_2$, CH, $(CH_3)_2$-CH, 95,1, 142—143. С. Кустова

60574. Исследование производных бензофурана. II. Реакции производных ароматических *о*-оксиальдегидов и броммалонового эфира. Мацумото, Фукуи (Synthetic studies on the benzofuran derivatives. II. Reactions of aromatic *o*-hydroxyaldehyde derivatives and ethyl bromomalonate. Matsumoto Takashi, Fukui Kenji), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 1, 3—6 (англ.)

При конденсации 2,6-диокси-3-карбметокси-(**I**) или 4-бензилокси-2-окси-(**II**)-бензальдегидов с броммалоновым эфиром (**III**) в присутствии K_2CO_3 образуются соответственно 2-карбэтокси-4-окси-5-карбметоксикумарон (**IV**) и 2,2-дикарбэтокси-3-окси-6-бензилоксикумаран (**V**). Строение **IV** доказано гидролизом 10%-ным р-ром KOH в 4-оксикумарондикарбоновую-2,5 к-ту, т. пл. 287—289° (разл.; из водн. CH_3OH), декарбоксилированную в 4-оксикумарон (**VI**) и 4-оксикумаронкарбоновую-5 к-ту (**VII**); строение **V** — превращением в 6-бензилоксикумаронкарбоновую-2 к-ту (**VIII**) или в смесь **VIII** и этилового эфира **VIII** (**VIIIa**). Кипячением 20 мин. 1,7 *г* **IV** и 1,7 *г* KOH в 0,1 *л* CH_3OH получена 2-карбэтокси-4-оксикумаронкарбоновая-5 к-та, выход 0,4 *г*, т. пл. 192—193° (из CH_3OH). 4,7 *г* **I**, 6 *г* **III**, 12 *г* K_2CO_3 и 0,2 *л* метилэтилкетона или ацетона кипятят 8 час., отделяют осадок, отгоняют р-ритель, остаток смешивают с водой и разб. H_2SO_4 и получают **IV**, выход 1,7 *г*, т. пл. 133—134° (из водн. ацетона). 3,5 *г* **VI**, 3,5 *г* порошка Cu и 110 *мл* хинолина нагревают в N_2 2,5 часа при 155—165° (т-ра бани), р-р подкисляют разб. H_2SO_4, встряхивают с эфиром и из эфирного р-ра извлекают р-ром $NaHCO_3$ **VII**, выход 0,43 *г*, т. пл. 219—220° (разл.; из сп.), затем 5%-ным р-ром NaOH извлекают **VI**, выход 0,6 *г*, т. пл. 55—56° (из петр. эф.). 11,4 *г* **II**, 18 *г* **III**, 25 *г* K_2CO_3 и 150 *мл* ацетона кипятят 7,5 часа, отгоняют р-ритель, остаток смешивают с водой и отделяют **V**, выход 11,7 *г*, т. пл. 105—106° (из разб. сп.). 2 *г* **V** и 50 *мл* 1 н. NaOH нагревают 20 мин. при 100° и получают **VIII**, выход 1,2 *г*, т. пл. 199—200° (из разб. сп.). 3,8 *г* **V**, 2 *г* K_2CO_3, 50 *мл* спирта и 15 *мл* воды кипятят 1,5 часа, отгоняют спирт, подкисляют разб. H_2SO_4, осадок растирают с р-ром $NaHCO_3$, отделяют **VIIIa**, выход 0,5 *г*, т. пл. 94° (из сп.), р-р подкисляют и получают **VIII**, выход 0,7 *г*. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 3875. Д. Витковский

60575. Кислородсодержащие гетероциклы. Часть VII. Спазмолитические кетоны бензофуранового ряда и родственные соединения. Быу Хой, Бизаньи, Руайе, Рутье (Oxygen heterocysles. Part VII. Spasmolytic ketones in the benzofuran series, and relaned compounds. Buu-Hoï Ng. Ph., Bisagni E., Royer R., Routier C.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 625—628 (англ.)

Синтезированы биологически интересные 2-этил-3-(*n*-оксибензоил)-бензофуран (**I**) и 2-*n*-бромбензоил-(**IIa**), 2-(3-фтор-4-метоксибензоил)-(**IIб**), 2-(3-хлор-4-метоксибензоил)-(**IIв**), 2-(2-метокси-5-метилбензоил)-(**IIг**) и 2-(4-метокси-1-нафтоил)-(**IIд**)-бензофураны, а также 3-*n*-анизоил-(**IIIa**), 3-о-хлорбензоил-(**IIIб**), 3-*n*-этилбензоил-(**IIIв**), 3-(1-нафтоил)-(**IIIг**), 3-(2-нафтоил)-(**IIIд**), 3-(1-нафтилацетил)-(**IIIе**), 3-(2-фуроил-2-метил)-(**IIIж**), 3-(2-теноил-2-метил)-(**IIIз**), 2-метил-3-фенилацетил-(**IIIи**) и 2-метил-3-(1-нафтилацетил)-(**IIIк**)-индолы. **I** получен конденсацией 2-этилбензофурана (**IV**) с *n*-$CH_3OC_6H_4COCl$ (**V**) в присутствии $SnCl_4$, в 3-*n*-анизоил-2-этилбензофуран (**VI**), деметилированный в **I**, бромированный в 3-(3,5-дибром-4-оксибензоил)-2-этилбензофуран (**VII**) и метилированный CH_3J в метиловый эфир (**VIIa**). **IIa—д** синтезированы конденсацией салицилового альдегида (**VIII**) с 4-бром-(**IX**), 3-фтор-4-метокси-, 3-хлор-4-метокси- или 2-метокси-5-метил-ω-бромацетофенонами или с 1-бромацетил-4-метоксинафталином; **IIIa—к** получены с 60—70%-ными выходами по Гриньяру из индола или 2-метилиндола (**X**) и хлорангидридов соответствующих к-т. **IIб—д** деметилированы нагреванием с $C_5H_5N \cdot HCl$ в соответствующие 4-оксипроизводные, т. пл. 153—154° (из бзл.), 196° (из бзл.), 70—71° (из CH_3OH) и 206° (из бзл.). Бромированием 3-этил-2-(*n*-оксибензоил)-бензофурана в CH_3COOH получен 2-(3,5-дибром-4-оксибензоил)-3-этилбензофуран, т. пл. 147° (из циклогексана) (**XI**). Некоторые из полученных в-в обладают значительной смазмолитич. активностью. К р-ру 20 *г* **IV** и 23,5 *г* **V** в 150 *мл* CS_2 постепенно добавляют 40 *г* $SnCl_4$, через 3 часа смесь выливают в воду и выделяют **VI**, выход 22 *г*, т. пл. 81° (из петр. эф.). 20 *г* **VI** и 50 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ кипятят 30 мин., подкисляют разб. HCl и отделяют **I**, выход 12 *г*, т. пл. 126—127° (из **XI**). К 4 *г* **I** в 15 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* воды постепенно приливают 4,8 *г* Br_2 в CH_3COOH, через 4 часа смесь разбавляют водой и извлекают C_6H_6 **VII**, выход 4 *г*, т. пл. 147—148° (из **XI**). 1,2 *г* **VII**, 0,2 *г* KOH, 50 *мл* спирта и 1 *г* CH_3J кипятят 15 мин. и получают **VIIa**, выход 1 *г*, т. пл. 217—218° (из бзл.). 8 *г* **VIII**, 3 *г* KOH, 15 *г* **IX** и 150 *мл* спирта кипятят 4 часа, отгоняют спирт, остаток смешивают с водой и отделяют **IIa**, выход 12 *г*, т. пл. 151° (из **XI**); аналогично получают (указано в-во, т. пл. в °C **IIб**, 114; **IIв**, 110 (из лигр); **IIг**, т. кип. 209—211°/3 *мм* и **IIд**, 139 (из CH_3OH); 18 *г* хлорангидрида кумариловой к-ты, 16 *г* метил-α-нафтилового эфира и 15 *г* $AlCl_3$ оставляют при 20° и выделяют **IIд**, выход 70%. К реактиву Гриньяра, полученному из 13 *г* C_2H_5Br и 3 *г* Mg, в эфире добавляют 5 *г* индола или эквивалентное кол-во **X**, кипятят 2 часа, постепенно при охлаждении добавляют эфир. р-р 1 моля ароилхлорида, кипятят 1 час, приливают холодный 10%-ный р-р $AlCl_3$, отделяют эфир и получают (указаны в-во, т. пл. в °C (из CH_3OH)): **IIIa**, 208, **IIIб**, 188, **IIIв**, 199, **IIIг**, 236 (из бзл.); **IIIд**, 257 (из бзл.); **IIIе**, 229 (из бзл.); **IIIж**, 165; **IIIз**, 167; **IIIи**, 200; **IIIк**, 208. Часть VI см. РЖХим, 1957, 47937. Д. Витковский

60576. Взаимодействие β-хлорвинилкетонов с β-дикарбонильными соединениями. III. Кетовинилирование малонового эфира. Новый синтез α-пиронов. Кочетков Н. К., Кудряшов Л. И., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 248—253

Взаимодействием $CH_3COCH{=}CHCl$ (**I**) и его гомологов с $C_2H_5MgCH(COOC_2H_5)_2$ (**II**) получен ряд β-кетоалкенилмалоновых эфиров (**IIIa—в**). Показано, что **IIIa—в** в присутствии H_2SO_4 или CH_3COCl легко циклизуются в 6-замещ. 3-карбэтокси-α-пироны (**IVa—в**).

Продукт конденсации $C_6H_5COCH{=}CHCl$ (**V**) с **II** при перегонке циклизуется в (**IVг**). К 4,8 *г* Mg добавляют кристалл J_2, 25 *мл* спирта и 31,8 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$, на-

RCOCH = CHCH $(COOC_2H_5)_2$ **III**; RC = CHCH = C $(COOC_2H_5)$ COO **IV**; **III**, **IV а** $R{=}CH_3$, **б** $R{=}C_2H_5$, **в** $R{=}н\text{-}C_3H_7$, **IV г** $R{=}C_6H_5$

гревают 30—45 мин. до кипения. По растворении основной части Mg добавляют 75 *мл* спирта, кипятят до полного растворения Mg, отгоняют спирт, остаток растворяют в 100 *мл* безводн. C_6H_6, охлаждают до —10°, быстро приливают охлажд. р-р 15,7 *г* **I** в 100 *мл* C_6H_6 при ~0°, оставляют на ночь, добавляют 100 *мл* воды, затем в течение ~1,5 час. приливают 25 *мл* конц. HCl и из бензольного р-ра получают **IIIа**, выход 69,6%, т. кип. 121—122°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4646. Аналогично получают **IIIб**, выход 44%, т. кип. 130—134°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4611, и **IIIв**, выход 63%, т. кип. 90—93°/0,06 *мм*, $n^{20}D$ 1,4581. Нагревают 2 часа 7,01 *г* **IIIа** и 5 капель капель конц. H_2SO_4 при ~100°, по охлаждении разбавляют петр. эфиром и отделяют **IV**, выход 68%, т. пл. 86° (из воды). Кипятят 2 часа 16,2 *г* **IIIб** и 15 *мл* CH_3COCl, отгоняют CH_3COCl и получают **IVб**, выход 92%, т. кип. 162—163/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5265. Аналогично из 15,1 *г* **IIIв** и 10 *мл* CH_3COCl получают **IVв**, выход 68%, т. кип. 164—166°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5770. Продукт конденсации **V** с **II** при перегонке дает **IVг**, выход 34,2%, т. кип. 150—220°/2—30 *мм*, т. пл. 106—106,5°. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 68257.

Р. Журин

60577. Ацетали кетенов. XXXV. Циклические ацетали и ортоэфиры кетенов из 2,2-диметокси-2,3-дигидропирана. Мак-Элвейн, Мак-Кей (Ketene acetals. XXXV. Cyclic ketene acetals and orthoesters from 2,2-dimethoxy-2,3-dihydropyran. McElvain S. M., McKay G. Robert, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5601—5606 (англ.)

Описаны циклич. ацетали и ортоэфиры кетенов, полученные из 2,2-диметокси-2,3-дигидропирана (**I**), синтезированного конденсацией акролеина с диметилацеталем (**II**). Нагреванием с $(трет\text{-}C_4H_9O)_3Al$ **I** превращен в неустойчивый на воздухе 2-метоксипиран (**III**) (строение которого подтверждено гидролизом разб. р-ром HCl в метиловый эфир γ-формилмасляной к-ты, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 107—108,5° (из сп.)), и гидрирован над скелетным Ni (24 часа, 1—3 *ат*) в 2,2-диметокситетрагидропиран (**IV**), выход 94,8%, т. кип. 69—70°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4298, d_4^{25} 1,029; при гидрировании **I** над 10%-ным Pd/C в CH_3OH образуется диметилацеталь δ-оксивалеральдегида; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 109,5—110,5° (из CH_3OH); при гидрировании над Pd/C в диоксане выход **IV** равен 40%. **IV** деметоксилирован аналогично **I** в 2-метокси-5,6-дигидропиран (**V**), выход 84,8%, т. кип. 70—70,5°/34 *мм*, $n^{25}D$ 1,4555, d_4^{25} 1,023, гидролизующийся разб. р-ром HCl в δ-валеролактон, т. кип. 108—109,5°/13—14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4557, и метиловый эфир δ-оксивалериановой к-ты, выделенной в виде гидразида, т. пл. 107—108°. **V** в р-ре $CHCl_3$ поглощает Br_2 и при нагревании (2 часа, 150°) с эквимолярным кол-вом $C_6H_5CH_2Br$ превращается в α,α-дибензил-δ-валеролактон, выход 51%, т. пл. 106,5—107° (из сп.), α-бензил-δ-валеролактон, выход 6%, и метиловые эфиры α-бензил-(выход 11%) и α,α-дибензил (выход 11%) δ-бромвалериановых к-т. Конденсацией (15 час., 100°) 0,5 моля **V** с 0,53 моля акролеина синтезирован 1-метокси-2,10-диоксабицикло-[4,4,0]-децен-3, выход 64%, т. кип. 99°/20 *мм*, 111—112°/36 *мм*, $n^{25}D$ 1,4727, d_4^{25} 1,106, гидрированный над скелетным Ni (24 часа, 1—3 *ат*) в 1-метокси-2,10-диоксабицикло-[4,4,0]-декан (**VI**), выход 96,3%, т. кип. 38°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4653, d_4^{25} 1,087, который деметоксилирован в 2,10-диоксабицикло-[4,4,0]-децен-1 (**VII**), выход 85%, т. кип. 90—91°/8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4913, d_4^{25} 1,091. **VII** гидролизуется разб. HCl в α-(γ-оксипропил)-δ-валеролактон, т. кип. 140°/0,1 *мм*, выделенный в виде *п*-нитробензоата, т. пл. 108—109,5° (из петр. эф.); при нагревании (10 час., 110°) с эквимолярным кол-вом $C_6H_5CH_2Cl$ превращается в α-бензил-α-(γ-бромпропил)-δ-валеролактон, выход 85%, т. кип. 159—160°/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,5561; при р-ции (16.5 часа, 140°) с эквимолярным кол-вом $BrCH_2COOC_2H_5$ образует α-карбэтоксиметил-α-(γ-бромпропил)-δ-валеролактон, выход 67%, т. кип. 153—154°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,4990; бромируется (Br_2 в CCl_4 при 20°) в α-бром-α-(γ-бромпропил)-δ-валеролактон, т. кип. 160—162°/0,2 *мм*; при бромировании $2Br_2$ в CCl_4 при —20° превращается в в-во (**VIII**); озонированием 2,33 *г* **VII** в 50 *мл* этилацетата при —70° и последующим разложением озонида встряхиванием полученного р-ра с 2,5 *г* 6%-ного $Pd/SrCO_3$ при 2,8 *ат*, получен карбонат 4-кето-1,7-гептандиола, выход 33%, т. кип. 94,5—95,5°/0,06 *мм*, $n^{25}D$ 1,4755; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 253—254° (из этилацетата); при добавлении к р-ру 18 *г* **VII** в 10 *мл* CH_3OH капли конц. HCl образуется смесь *цис-* и *транс*-изомеров **VI**, выход 89,2%, т. кип. 41,5/0.1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4663, d_4^{25} 1,091, деметоксилированная в **VII**. Конденсацией 0,062 моля **VII**

Br Br_3^- VIII

с 0,07 моля акролеина (15 час., 150°) получен 2,10,11-триоксатрицикло-[4,4,4,0]-тетрадецен-3, выход 79,2%, т. кип. 90—91°/0,2 *мм*, т. пл. 82,5—84°, бромирующийся в CCl_4 в дибромид и гидрированный над скелетным Ni (1—3 *ат*, 24 часа) в 2,10,11-триоксатрицикло-[4,4,4,0]-тетрадекан (**IX**), выход 89%, т. возг. 100°/0,1 *мм*, т. пл 116—117° (из петр. эф.). **IX** не изменяется при кипячении с разб. NaOH, но гидролизуется при нагревании с разб. к-тами в диоксилактон, который при попытках выделения выпариванием и возгонкой вновь превращается в **IX**. При р-ции 0,5 *г* **IX** в 30 *мл* эфира с 70 *мл* насыщ. эфирного р-ра HBr (12 час., 20°) образуется с 52,5%-ным выходом α,α,α-три-(γ-бромпропил)-уксусная к-та, т. пл. 93—94° (из петр. эф.). К 3 *л* диметилфенилкарбинола постепенно добавляют при 140° 138 *г* Na, повышают т-ру до 180°, приливают по каплям 5 молей хлордиметилацеталя и получают **II**, выход 52,5%, т. кип. 89—91°, $n^{25}D$ 1,4045; и диметилфенилкарбинилоксидиметилацеталь, т. кип. 86—87°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4857; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 315—316° (из пиридина). Смесь 0,2 моля **I** и 0,2 моля возогнанного $(трет\text{-}C_4H_9O)_3Al$ медленно нагревают в атмосфере N_2 до 185°, охлаждают до 100° и отгоняют **III**, выход 25%, т. кип. 63—64°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4619. Сообщение XXXIV см. РЖХим, 1957, 60491.

Д. Витковский

60578. Об изохромане. Сообщение II. О спиросоединениях изохромана. Шмиц, Рихе (Über Isochroman. Mitteil II. Über Spiroverbindungen des Isochromans. Schmitz Ernst, Rieche Alfred), Chem. Ber., 1956, **89**, № 12, 2807—2816 (нем.)

Конденсацией $C_6H_5CH_2CH_2OH$ (**I**) с паральдегидом (**II**) получен 1-метилизохроман (**IIIа**). Взаимодействие 1-хлоризохромана (**IV**) с RMgCl приводит к образованию гомологов **IIIа** (**IIIб—г**). Показано, что продукт бромирования (ПБ) **IIIа** после омыления и последующего подкисления дает 1′,2; 1″5-диспиродиизохромандиоксан-1,4, который в зависимости от условий выделения получен в *цис-* (**Vа**) и *транс-* (**Vб**) формах. Аналогично из **IIIв** и **IIIг** получены 3,6-диметил- (**VI**) и 3,6-дифенил- (**VII**) гомологи **V**. Однако

IIIб при аналогичных условиях дает α-окси-2-(β-оксиэтил)-изобутирофенон (**VIII**). Щел. р-р ПБ **IIIа** с 2,4-$(O_2N)_2C_6H_3NHNH_2$ (**IX**) дает ди-2,4-динитрофенилгидразон 2-(β-оксиэтил)-фенилглиоксаля (**X**). Аналогично **Vа** с **IX** дает **X**. Для доказательства строения **V** из 1-бромизохромана (**XI**) и CH_2N_2 получен 1-бромметилизохроман (**XII**), который при бромировании, омылении и подкислении переходит в **Vб**. Конденсацией 1-гидроперекиси **IIIа** (**XIII**) с C_6H_5CHO получен 1,4-спироизохроман-2-фенилдиоксолан-1,3 (**XIV**), который с **IX** дает 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) бензальдегида (**XV**) и **X**. Обсуждается механизм образования **V**—**VIII** и **XIV**. В смесь 2 молей **I** и 2,25 моля **II** пропускают HCl-газ 4 часа при ~ 0°, 3 часа при ~20°, 2 часа при 40° и 1 час при 70°, через ~16 час. перегоняют при 85—100°/7 *мм*, дистиллат нагревают с 12 *г* Na при 180° (в токе N_2) до прекращения выделения газа, разгоняют на колонке и получают **IIIа**, выход 51.7%, т. кип. 93,5—95°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5358. К р-ру 0,33 моля *изо*-C_3H_7Cl и 8 *г* Mg в 100 *мл* абс. эфира 15 мин. прибавляют по каплям р-р **IV** (из 0,112 моля 1-этоксиизохромана и 80 *г* CH_3COCl) в 100 *мл* сухого C_6H_6, размешивают 30 мин., добавляют HCl при 0° и перегонкой над Na получают **IIIб**, выход 82%, т. кип. 108—109,5/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5233. Аналогично получают **IIIв**, выход 81,5%, т. кип. 99—100,5°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5295, и **IIIг**, выход 36—37%, т. кип. 138—141°/0,4 *мм*, 182—

III V, VI, VII

IIIа R = CH_3, **б** R = C_3H_7, **в** R = C_2H_5, **г** R = $C_6H_5CH_2$; **V** R=H; **VI** R = CH_3; **VII** R = C_6H_5

184°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5870. К р-ру 5 *г* **IIIа** в 30 *мл* CCl_4 при освещении УФ-светом в течение 15 мин. прибавляют по каплям р-р 2 молей Br_2 в 20 *мл* CCl_4, освещают еще 5 мин., р-р ПБ встряхивают 5 мин. с 100 *мл* 2 н. KOH. отделяют водн. слой и получают щел. р-р ПБ **IIIа**. Аналогично получают ПБ **IIIб** и щел. р-ры ПБ **IIIв** и **IIIг**. К 100 *мл* щел. р-ра ПБ **IIIа** добавляют 25 *мл* конц. HCl и через ~16 час. отделяют **Vб**, выход 55%, т. пл. 300—305° (из C_6H_5Cl). К 2 *л* н. HCl в течение 20 мин. прибавляют по каплям 100 *мл* щел. р-ра ПБ **IIIа** и получают **Vа**, выход 25,6%, т. пл. 192° (из бзн.). Аналогично **Vб** из щел. р-ра ПБ **IIIв** получают **VI**, выход 50%, т. пл. 257—258° (из толуола), а из щел. р-ра ПБ **IIIг** получают **VII**, выход 25%, т. пл. 352—358° (разл., из толуола). К р-ру ПБ **IIIб** (из 2 *г* **IIIб** и 2 молей Br_2) в 20 *мл* CCl_4 добавляют 40 *мл* 2 н. KOH, органич. слой упаривают и получают **VIII**, выход 57%, т. пл. 96—100° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 209—210° (из C_6H_5Cl). К р-ру 8 *г* **IX** в 4 *л* 6 н. HCl прибавляют по каплям 60 *мл* щел. р-ра ПБ **IIIа** и через ~16 час. отделяют **X**, выход 34%, т. пл. 258—260° (из C_6H_5Cl). Аналогично из **Vа** и **IX** (при ~100°) получают **X**, выход 56%. К р-ру **XI** (из 0,22 моля изохромана) в CCl_4 10 мин. прибавляют при ~ 0° р-р 0,33 моля CH_2N_2 в 5 *мл* сухого эфира, размешивают 20 мин. при ~ 20°, прибавляют по каплям 150 *мл* 15%-ной HBr, смесь выливают в 500 *мл* воды, отделяют эфирный слой, эфир упаривают, остаток 10 мин. встряхивают с р-ром 10 *г* NH_2OH. HCl в 75 *мл* 2 н. NaOH, эфирный слой промывают 30 *мл* 2 н. NaOH и получают **XII**, выход 23%, т. кип. 97—103°/1 *мм*, т. пл. 24—28°. **XII** бромируют аналогично **III**, обрабатывают ПБ 2 н. KOH, подкисляют и получают **Vб**, выход 33%. Р-р 0,012 моля **XIII** (полученного при 48 час. стоянии **IIIа** на воздухе) в петр. эфире экстрагируют 40 *мл* 2 н. KOH, к водн. слою добавляют 3 *г* C_6H_5CHO, 40 *мл* насыщ. р-ра KOH, через 2 часа разбавляют водой, экстрагируют петр. эфиром и из водн. слоя получают **XIV**, выход 34%, т. пл. 151° (из CCl_4). К р-ру 8 ммолей **IX** в 800 *мл* 6 н. HCl прибавляют р-р 2 ммолей **XIV** в 50 *мл* CH_3OH, через ~ 16 час. отделяют осадок и хроматографированием на Al_2O_3 (из бзл.) выделяют **XV**, выход 0,19 *г*, т. пл. 237—239°, и **X**, выход 60 *мг*. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 888. Р. Журин

60579. О пирролкарбоновых кислотах. Сообщение VIII. 2-метилпирролтрикарбоновая-3,4,5 кислота. Николаус, Мангони (Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota VIII. Acido 2-metil-3,4,5-pirroltricarbonico. Nicolaus Rodolfo A., Mangoni Lorenzo), Ann. chimica, 1956, **46**, № 10, 865—874 (итал.)

В дополнение к прошлой работе (см. сообщение VII РЖХим, 1957, 54386) двумя путями осуществлен впервые синтез 2-метилпирролтрикарбоновой-3,4,5 к-ты (**I**) — последнего возможного изомера С-метилпирролкарбоновых к-т. Вопреки высказанным ранее предположениям (Teist, Ber., 1902, **35**, 1560), **I** вполне устойчива. При омылении триэтилового эфира **I** (**II**) наряду с **I** образуются небольшие кол-ва (обнаружены хроматографически) продуктов декарбоксилирования **I**: 2-метилпирролдикарбоновая-3,4 к-та, 2-метилпирролдикарбоновая-3,5 к-та, 2-метилпирролдикарбоновая-4,5 к-та и 2-метилпирролкарбоновая-4 к-та. К 3,5 *г* щавелевоуксусного эфира в 10 *мл* лед. CH_3COOH при 5° добавляют р-р 1,4 *г* $NaNO_2$ в миним. кол-ве воды, через 1 час (~ 20°) добавляют порциями смесь 2,5 *г* ацетоуксусного эфира, 10 *мл* лед. CH_3COOH, 1 *г* CH_3COONa и 3,5 *г* порошка Zn, кипятят 1 час, выливают в 200 *мл* воды, из фильтрата выделяют 0,25—0,30 *г* **II**, т. пл. 104—105° (из лигр.). 1 *г* **II** кипятят 2 часа с 15 *мл* 10%-ного KOH, охлаждают льдом, подкисляют по конго, осадок промывают спиртом и эфиром, получают 650 *мг* **I**, т. пл. 254—255° (разл., из CH_3OH), R_f 0,34 (бутанол-CH_3COOH-вода), 0,23 (спирт-NH_3), 0,00 (бутанол-NH_3), метиловый эфир **I** (CH_3OH, эфир. CH_2N_2), т. пл. 151—152° (из лигр.). Смесь 230 *мг* 2-метил-4,5-дикарбэтоксипиррола, 0,1 *мл* диметилформамида и 0,2 *мл* $POCl_3$ нагревают на водяной бане 2 часа, обрабатывают льдом и CH_3COONa, получают 210 *мг* 2-метил-3-формил-4,5-дикарбэтоксипиррола (**III**), т. пл. 135—136° (из воды); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 216—217° (из сп.). 100 *мг* **III** в 3 *мл* ацетона окисляют при 30—40° посредством 40 *мг* $KMnO_4$, удаляют р-ритель в вакууме, обрабатывают 2 н. Na_2CO_3, подкислением фильтрата выделяют 50 *мг* 2-метил-3-карбокси-4,5-дикарбэтоксипиррола, т. пл. 189—190° (из воды), при омылении которого 10%-ным KOH (кипячение 2 часа) образуется **I**. 2-метил-3,4-дикарбэтоксипиррол формилируют, как описано выше, получают 2-метил-3,4-дикарбэтокси-5-формилпиррол, т. пл. 44—46° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 220—221° (из сп.). 0,3 *г* **II** в 2 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают 0,05 *мл* Br_2 (охлаждение) и затем 0,25 *мл* SO_2Cl_2, оставляют на 7 час. при 0—2°, добавляют воды, нагревают 30 мин. при 60°, выливают в ледяную воду, получают 2-формил-3,4,5-трикарбэтоксипиррол (**IV**); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 215—216° (из сп.). **IV** омыляют кипячением (2 час.) с 10%-ным KOH, полученную альдегидокислоту окисляют $KMnO_4$ в щел. (K_2CO_3) р-ре, подкислением выделяют пирролтетракарбоновую-2,3,4,5 к-ту, идентифицированную хроматографией на бумаге. Л. Яновская

60580. Изучение антигельминтных препаратов. VI. Каталитическое гидрирование производных этилового эфира пирролкарбоновой-2 кислоты. Ямамото (驅虫藥の研究. 第 6 報. Ethyl Pyrrole-2-carboxylate 誘導體の接觸還元. 山元清嗣), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 8, 922—926 (японск.; рез. англ.)

Изучено гидрирование над PtO_2 при нормальных условиях некоторых производных этилового эфира пирролкарбоновой-2 к-ты $R^5NCR^4{=}CR^3(CR^2{=}CR^1$ (I), [здесь и в последующих ф-лах: **а** $R^1 = CH_3$, $R^2 = CH_3CO$, $R^3 = CH_2COOC_2H_5$, $R^4 = R^5 = COOC_2H_5$; **б** $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$, $R^3 = CH_2COOC_2H_5$, $R^4 = R^5 = COOC_2H_5$; **в** $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^2 = CH_3CO$, $R^4 = R^5 = COOC_2H_5$; **г** $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$, $R^4 = R^5 = COOC_2H_5$ **д** $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = CH_3$, $R^4 = R^5 = COOC_2H_5$; **е** $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^4 = R^5 = COOC_2H_5$, **ж** $R^1 = Br$, $R^2 = C_2H_5$, $R^3 = CH_2COOC_2H_5$, $R^4 = R^5 = COOC_2H_5$; **и** $R^1 = H$, $R^2 = C_2H_5$, $R^3 = CH_2COOC_2H_5$, $R^4 = R^5 = COOC_2H_5$; **к** $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$, $R^3 = CH_2COOH$, $R^4 = COOH$, $R^5 = H$; **л** $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$, $R^4 = COOH$, $R^5 = H$; **м** $R^1 = R^5 = H$, $R^2 = R^3 = CH_3$, $R^4 = COOH$; **н** $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^2 = R^5 = H$, $R^4 = COOH$; **о** $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$, $R^4 = COOH$, $R^5 = CH_3CO$; **п** $R^3 = R^3 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$, $R^4 = COOC_2H_5$, $R^5 = H$; **р** $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = CH_3$, $R^4 = COOH$, $R^5 = CH_3CO$]. **I а, б, в** соответственно дают $R^5NCHR^4CR^3{=}CR^2CHR^1$ (**II б, в, г**), а **I д, е, ж** превращаются в $R^5NCHR^4CHR^3CHR^2CHR^1$ (**III д, е, и**), омыление которых HBr приводит к **II к, л** и **III м, н.** Из **II л** получено ацетильное производное **IIо** и эфир **IIп**, из **IIIм** — ацетильное производное **IIIр**. Для **Iж, IIб, IIк, IIп** и **IIIи** приведены кривые ИК-спектров. Положение двойной связи в **II** определяется тем, что NH-группа в **IIк** имеет р*K* 10,25 и полосы поглощения $COOC_2H_5$-групп в положении 2 **II** и **III** идентичны. Получены следующие соединения (перечисляются в-во, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): **Iа**, 176—182/0.4; 2.4-динитрофенилгидразон, т. пл. 128°; **Iб**, 154—157/0.09; **Iв**, 79; **Iд**, 115—119/3; **Iж**, 163—164/0.2; **IIб**, 154—155/0.5; **IIг**, 135—138/3; **IIк**, 249 (разл.); **IIл**, 230 (разл.); **IIо**, 154; **IIп**, 82—85/8; **IIIд**, 112—114/3; **IIIе**, 105—108/3; **IIIи**, 153—154/0.3; **IIIм**, 231; **IIIн**, 226; **IIIр**, 136. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 54387. В. Я.

60581. О некоторых ди- и тризамещенных индолах. Сообщение II. Окислительное расщепление. Кардани, Пьоцци (Su alcuni indoli bi- e tri-sostituiti. Nota II. Demolizioni ossidative. Cardani Cesare, Piozzi Franco), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 10, 849—866 (итал.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 3886) с целью разработки удобных методов определения строения замещ. индолов изучено окисление посредством $KMnO_4$, озонирование и окисление посредством H_2O_2 в CH_3COOH 2-метил-(I), 2,5-диметил-(II), 2,7-диметил-(III) и 2,5,7-триметилиндола (IV). Окисление посредством $KMnO_4$ в кипящем водн. пиридине приводит к раскрытию пиррольного цикла и окислению CH_3-групп в бензольном ядре, в результате из I получена N-ацетилантраниловая к-та (V) с выходом 40%; из II — 4-ацетаминоизофталевая к-та (VI), выход 15%, т. пл. 270° (при 280° вновь затвердевает). Диметиловый эфир VI, т. пл. 124—125° (из метанола); из III, при использовании 29,5 *г* $KMnO_4$ на 0,02 моля III,— 2-ацетамино-3-метилбензойная к-та (VII), выход 8—10%, т. пл. 193° (из воды); метиловый эфир, т. пл. 116° (из водн. метанола); при использовании 88,5 *г* $KMnO_4$ на 0,06 моля III получена VI, выход 10%; из IV после гидролиза продукта окисления 20%-ной H_2SO_4 получена аминотримезиновая к-та, выход 2—3%, т. разл. 310°, триметиловый эфир, т. пл. 191—192° (из сп.). При озонировании в этилацетате после спонтанного разложения озонида (хранение 24 часа при ~20°) выделены в случае II 2-ацетамино-5-метилбензальдегид (VIII), т. пл. 80° (после возгонки при 120°/1 *мм*), *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 300°, и 2-ацетамино-5-метилбензойная к-та (IX), т. пл. 185° (после возгонки при 100°/1 *мм*), метиловый эфир, т. пл. 91° (из водн. метанола); гидрирование озонида (обычное давление и т-ра, Pd/C) привело к VIII; в случае III получен 2-ацетамино-3-метилбензальдегид, т. пл. 165° (после возгонки при 130°/1 *мм*), *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 265° (из сп.); в случае IV получен 2-ацетамино-3,5-диметилбензальдегид, т. пл. 200—201° (после возгонки при 130°/1 *мм*); *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 263—264° (из сп.); оксим, т. пл. 198—199° (из водн. сп.), и 2-ацетамино-3,5-диметилбензойная к-та (X). Аналогично озонированию с раскрытием пиррольного цикла, но без затрагивания CH_3-групп в бензольном кольце проходит окисление 30%-ной H_2O_2 в лед. CH_3COOH (8 дней, ~20°); при этом I, II, III, IV дают соответственно V, IX, VII и X, метиловый эфир, т. пл. 135° (из гексана). Окисление 2,6,5-триметилиндола в указанных условиях привело к 2-ацетамино-4,5-диметилбензойной к-те, т. пл. 174°; метиловый эфир, т. пл. 99° (из гексана). Для установления структуры замещ. индолов рекомендовано окисление посредством $KMnO_4$ (установление положения заместителей) и окисление H_2O_2. VI, VII, IX и X получены для сравнения независимыми путями. IX образуется при ацетилировании 5-метилантраниловой к-ты кипячением с $(CH_3CO)_2O$. Аналогично получают X; промежуточно образующийся 3,5-диметилацетилантранил, т. пл. 121°, превращается в X при нагревании с разб. щелочью. VII получают окислением 2 *г* 2,6-диметилацетанилида в 350 *мл* воды + 16 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ посредством 200 *мл* 3%-ного $KMnO_4$ при нагревании на водяной бане, одновременно образуется VI.

Л. Яновская

60582. Опыты получения замещенных в бензольном ядре индолов и триптофанов. Часть III. Синтез четырех хлорзамещенных в бензольном ядре индолов и триптофанов. Райдон, Туиддл (Experiments on the synthesis of Bz-substituted indolas and tryptophans. Part III. The synthesis of the four Bz-chloroindoles and tryptophans. Rydon H. M., Tweddle J. C.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3499—3503 (англ.)

Конденсацией 2-хлор-6-нитротолуола (I) с $(COOC_2H_5)_2$ и последующей восстановительной циклизацией образовавшейся 2-хлор-6-нитропировиноградной к-ты (II) получена 4-хлориндолкарбоновая-2 к-та (III). Декарбоксилирование III приводит к 4-хлориндолу (IV). Аналогично из 4-хлор-2-нитротолуола (V) через 4-хлор-2-нитропировиноградную (VI) и 6-хлориндолкарбоновую-2 к-ты (VII) получен 6-хлориндол (VIII). Для получения 5-хлориндола (IX) *n*-хлорфенилгидразон этилового эфира пировиноградной к-ты (X, эфир) превращен в этиловый эфир 5-хлориндолкарбоновой-2 к-ты (XI, к-та XIa), из которого путем омыления и декарбоксилирования синтезирован IX. Аналогично из *o*-хлорфенилгидразона Xa (XII) через этиловый эфир 7-хлориндолкарбоновой-2 к-ты (XIII, к-та XIIIa) синтезирован 7-хлориндол (XIV). Для синтеза 4-хлортриптофана (XV) и 6-хлортриптофана (XVI) конденсацией IV и VIII с HCHO и $NH(C_2H_5)_2$ получены соответственно 4-хлор-(XVII) и 6-хлор-3-диэтиламинометилиндолы (XVIII). Конденсация последних с диэтиловым эфиром формамидомалоновой к-ты (XIX) приводит соответственно к диэтиловому эфиру 4-хлор-(XX) и 6-хлориндолил-(3)-метилформамидомалоновой к-ты (XXI), из которых путем омыления и декарбоксилирования получены XV и XVI. 5-хлортриптофан (XXII) и 7-хлортриптофан (XXIII) синтезированы путем превращения *n*-хлорфенилгидразона (XXIV) и *o*-хлорфенилгидразона (XXV) γ-ацетамидо-γ,γ-диэтоксикарбонил-*н*-масляного альдегида (альдегид XXVa) в диэтиловые эфиры соответствующих хлориндолилметилацетамидомалоновых к-т с последующим гидролизом и декарбоксилированием последних. К р-ру

C_2H_5OK (из 28 *г* K и 320 *мл* абс. сп.) прибавляют при 15—20° за 10—15 мин. смесь 100 *г* I и 80 *г* $(COOC_2H_5)_2$, кипятят 30 мин., удаляют спирт в вакууме, разбавляют водой, отгоняют с паром и подкисляют, получают II, выход 41%, т. пл. 116° (из бзл.). Аналогично получают VI, выход 42%, т. пл. 136° (из бзл.). Из II известным методом (Uhle, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 761) получают III, выход 90%, т. пл. 264° (разл.; из водн. сп.). К суспензии $Fe(OH)_2$ (из 280 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 170 *мл* NH_4OH, *d* 0,88) в 1 *л* воды прибавляют р-р 40 *г* VI в разб. NH_4OH, кипятят 10 мин., отделяют $Fe(OH)_2$ и подкисляют фильтрат, получают VII, выход 85%, т. пл. 242° (разл.; из водн. сп.). Смесь 20 *г* отмытой от сульфатов III и 2 *г* хромита меди суспендируют в 100 *мл* хинолина, нагревают 2 часа при 215°, выливают в воду и экстрагируют эфиром, получают IV, выход 67,% т. кип. 106—108°/0,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,6278. Аналогично получают VIII, выход 66%, т. кип. 110°/0,2 *мм*, т. пл. 86—87° (из бзн.). Смесь 50 *г* этилового эфира α-метилацетоуксусной к-ты и 250 *мл* спирта при 0° обрабатывают 130 *г* 50%-ного р-ра KOH, прибавляют 200 *г* льда и диазораствор из 45 *г* *n*-$ClC_6H_4NH_2$, 160 *мл* 10 н. HCl и 45 *г* $NaNO_2$; получают X, выход 65%, т. пл. 138° (из 50%-ного сп.). Р-р 10 *г* X в 20 *г* полифосфорной к-ты нагревают до скачка т-ры от 150 до 180°, выдерживают при 180° 5 мин., охлаждают до 60°, прибавляют 10 *мл* воды и экстрагируют эфиром, получают XI, выход 54%, т. пл. 167—168° (из сп.). Аналогично получают XIII, выход 52%, т. пл. 105° (из сп.). 40 *г* XI кипятят 2 часа с 22 *г* KOH в 250 *мл* спирта и выливают в разб. HCl, получают XIa, выход 79%, т. пл. 289—290° (разл.; из 50%-ного сп.). Аналогично получают XIIIa, выход 91%, т. пл. 234—236° (из 30%-ного сп.). Способом, описанным для IV, получают: IX, выход 62%, т. кип. 120—130°/0,4 *мм*, т. пл. 71—72° (из бзн.); пикрат, т. пл. 147° (из бзл.); XIV, выход 70%, т. кип. 90—95°/0,25 *мм*, т. пл. 57—58° (из сп.); пикрат, т. пл. 154—155° (из бзл.). К смеси 3,1 *г* $NH(C_2H_5)_2$ и 9 *мл* 60%-ной CH_3COOH прибавляют 3,3 *мл* 40%-ного формалина, растворяют в смеси при 20° 6,5 *г* IV и через 2 часа р-р выливают в 150 *мл* 2 н. NaOH, получают XVII, выход 99%, т. пл. 130° (из ацетона). Аналогично получают XVIII, выход 65%, т. пл. 96° (из бзн.). Смесь 5,9 *г* XVII и 6 *г* XIX прибавляют к суспензии 0,35 *г* NaOH в 25 *мл* кипящего толуола, кипятят 30 мин. в токе N_2 и охлаждают до 0°, получают XX, выход 88%, т. пл. 202° (из сп.). Аналогично получают XXI, выход 69%, т. пл. 168° (из сп.). 4,5 *г* XX кипятят при 120° 7 час. с 2,28 *г* NaOH в 22 *мл* воды, после охлаждения прибавляют 4 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают 2 часа при 130° и выдерживают ~12 час. при 2°, получают XV, выход 61%, т. пл. 298° (разл.; из лед. CH_3COOH). Аналогично получают XVI, выход 85%, т. пл. 285—286° (разл.; из воды). 9 *г* 33%-ного $NH(CH_3)_2$ при т-ре $< -5°$ обрабатывают 9 *мл* лед. CH_3COOH и 9 *мл* 40%-ного формалина, растворяют в смеси при ~20° 10 *г* VIII и через 4,5 часа выливают в избыток 2 н. NaOH при т-ре $< 0°$, получают 6-хлорграмин, выход 83%, т. пл. 132° (из водн. сп.). Аналогично получают 5-хлорграмин, выход 85%, т. пл. 150° (из этилацетата). К 10 *г* диэтилового эфира ацетаминомалоновой к-ты (XXVI) и 9 *г* 4-хлорграмина в р-ре C_2H_5ONa (из 1 *г* Na и 120 *мл* сп.) прибавляют 12,2 *г* диметилсульфата, оставляют на 24 часа при ~ 20° и фильтрат выливают в 500 *мл* воды, получают диэтиловый эфир 4-хлориндолил-(3)-метилацетаминомалоновой к-ты (XXVII), выход 47,5%, т. пл. 162° (из сп.). Аналогично получают 5-хлораналог XXVII (XXVIII), т. пл. 149—150° (из водн. сп.), и 6-хлораналог XXVII, выход 49%, т. пл. 197—199° (из водн. сп.). К бензольному р-ру XXVa из 17,1 *мл* CH_2=CHCHO и 5,5 *г* XXVI (Warner, Mol, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2763, 2765) прибавляют 30 *г* *n*-$ClC_6H_4NHNH_2$ в 4,5 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают 1 час при 50°, оставляют на 24 часа при 2°, упаривают наполовину в вакууме (в атмосфере N_2) и добавлением 70%-ного спирта выделяют XXIV, выход 72%, т. пл. 94—95° (из бзн.). 50 *г* XXIV кипятят 5 час. в атмосфере N_2 с 200 *мл* 5%-ной H_2SO_4 и оставляют на ~ 12 час. при 2°, получают XXVIII, выход колич. 5 *г* неочищ. XXVIII кипятят 6 час. с 30 *мл* 1,5 н. HCl и фильтрат подщелачивают 2 н. NaOH до pH 6,5, получают XXII, выход 33%, т. пл. 278—279° (разл.; из лед. CH_3COOH). Аналогично из XXV (выход 66%, т. пл. 98—100° (из бзн.); получают XXIII, выход 40%, т. пл. 291—292° (из лед. CH_3COOH). Часть II см. J. Chem. Soc., 1951, 2462.

Ю. Волькенштейн

60583. Соединения, содержащие непосредственно связанные пиррольные кольца. Часть II. Диалкилимино-β-изоиндиго. Элвидж, Голден (Compounds containing directly linked pyrrole rings. Part II. Dialkylimino-β-isoindigos. Elvidge J. A., Golden J. H.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4144—4150 (англ.)

Дииминоизоиндолин (I) или фталонитрил (II) с метиламином (III) при 100° образует 1,3-диметилиминоизоиндолин *о*-$C_6H_4C(=NR)NHC=NR'$ (IVa R = R' = CH_3) (см. часть I, РЖХим, 1957, 893), который с III при 200° дает диметилимино-β-изоиндиго *о*-$C_6H_4C(=NR)NHC=CNHC(=NR)C_6H_4$-*о* (Va R = CH_3). Va получается также без выделения промежуточного IV из р-ции II с III. Аналогично и р-цией дитио-β-изоиндиго (VI) с *н*-бутиламином (VII) или бензиламином (VIII) получены ди-*н*-бутил- и дибензилимино-β-изоиндиго (Vб R = *н*-C_4H_9, в R = $CH_2C_6H_5$). Для выяснения строения V приготовлен продукт конденсации (IX) морфолина с VI. На основе определения активного H, неспособности к образованию комплексов с металлами и наблюдения УФ-спектров Va—в приписывается *транс*-структура (относительно средней двойной связи) и наличие равновесия (в диоксане), сдвинутого в сторону таутомерной формы Va—в, тогда как для V (R = C_6H_5) (Vг) (в бзл. и сп.) наблюдается форма $-C(NHC_6H_5)=NC=$. Предполагается, что образование V из IV (или II) и алкиламина включает бимолекулярное восстановление, в котором алкиламины являются донорами H. Нагревают (200°, 24 часа) 3 *г* IVa, 5 *мл* безводн. CH_3NH_2 и 15 *мл* абс. спирта, выпадает Va, выход 0,02 *г*, т. пл. 317—318° (разл.; из диоксана); из маточного р-ра выделяют 2,7 *г* IVa, т. пл. 169°. Нагревают (100°, 24 часа и затем 200°, 20 час.) 5 *г* II, 12 *мл* CH_3NH_2 и 15 *мл* спирта, р-р фильтруют горячим, Va промывают CH_3OH, выход 28%; из маточного р-ра выделяют 2 *г* IVa; Va при нагревании с 2 н. HNO_3 (~ 100°, 2—3 мин.) образует фталимид, выход 94%. Vг приготовлен из VI (Drew, Kelly, J. Chem. Soc., 1941, 625). При ~100° в спирте из 5 *г* I и 10 *мл* VII получают р-р IV (R = R' = *н*-C_4H_9), который нагревают далее (200°, 24 часа), выпадает Vб, выход 24%, т. пл. 244° (разл.; из диоксана). Нагревают (72 часа) 5 *г* I и 10 *мл* VII в 15 *мл* C_4H_9OH, получают Vб, выход 58%. Кипятят (1 час) 0,095 *г* VI с 4 *мл* VII; сгущают р-р до 1 *мл*, прибавляют 100 *мл* эфира и через 12 час (~ 0°) отделяют Vб, выход 48%. Кипятят (24 часа) 0,3 *г* IV (R = R' = $CH_2C_6H_5$) (IVб), 5 *мл* C_4H_9OH, 2 *мл*

VIII, сгущают в вакууме до 3 *мл*, выпадает **Vв**, выход 35%, т. пл. 302° (разл.; из диоксана). Кипятят (56 час.) 8 *г* **I**, 16 *мл* $C_6H_5CH_2NH_2$ и 50 *мл* C_4H_9OH (выделяется NH_3), выпадает **Vв**, выход 17%. Кипятят (1 час) 0,114 *г* **VI** и 4 *мл* $C_6H_5CH_2NH_2$ (выделяется H_2S), охлаждают, выливают в 100 *мл* эфира, отделяют **Vв**, добавляют еще 40 *мл* эфира и оставляют при 0° на 12 час., общий выход **Vв** 65%. При окислении **Vв** 2 н. HNO_3 ($\sim$ 100°, 35 мин.) получается фталимид и бензальдегид. Кипятят (2,5 часа) 0,4 *г* **VI** с 5 *мл* морфолина, выпадает **IX**, выход 0,27 *г*, т. пл. 319—320° (разл.; из диоксана); при окислении 2 н. HNO_3 образует фталевую к-ту. **Vв** не изменился при попытках дегидрирования PbO_2 с безводн. $CaCl_2$ в C_6H_6. Нагревание (200°, 24 часа) р-ра **I** (получен при 100° из 3 *г* **II**, 7 *мл* жидкого NH_3 в 20 *мл* абс. сп.) не привело к получению **IVa**, возвращено 97% **I**. Из р-ра **IV** (R = R′ = C_6H_5 (**IVв**) (получен при 100° из 6 *г* **II**, 15 *мл* анилина и 15 *мл* сп.), после нагревания (200—250°, 72 часа) выделены тетрабензотриазапорфин, фталамид и 1-оксо-3-фенилиминоизоиндолин, т. пл. 168°. После кипячения (24 часа) 0,5 *г* **IV** (R = H, R′ = C_6H_5) (**IVг**), 3 *мл* анилина и 3 *мл* этилкарбитола выделено лишь 0,294 *г* **IVв**. Не получился **Vв** при кипячении **IVб** в C_4H_9OH, а также при добавлении **VIII** или $(C_2H_5)_3N$, пиридина, циклогексена и 0,01 *г* 5%-ного Pd/C. При действии **VIII** на фенилиминоизоиндолины получены **Vв** (приводится **IV**, его кол-во в *г*, кол-во **VIII** в *мл*, кол-во этилкарбитола в *мл*, время кипячения в час., способ выделения, выход **Vв** в *г*): **IVв**, 0,5, 3, 3, 24, сгущают в вакууме до 2 *мл*, прибавляют 5 *мл* C_6H_6 и оставляют на 3 недели, 0,018; **IVг**, 0,5, 3, 3, 24, подобно предыдущему, 0,053; **IVa**, 1,73, 2,14, 5 (C_4H_9OH), 48, сгущают до 3 *мл*, добавляют 40 *мл* эфира и оставляют на 2 недели, 0,032; 3-N-метиланилино-1-фенилиминоизоиндоленин, 0,5, 3, 5 (C_4H_9OH), 17, сгущают в вакууме до малого объема, добавляют эфир и оставляют на 24 часа, 0,071 (в фильтрате обнаружен бензальдегид); **IVг**, 0,5, 3, 3 (*трет*-$C_5H_{11}OH$, прокипячен над Na), 48, оставляют при $\sim$ 20° на 48 час., 0,242 (в фильтрате — бензальдегид).

П. Соков

60584. Ненасыщенные амины. IX. Превращение алициклических соединений в ароматические через *бис*-енамины. **Леонард, Сауэрс** (Unsaturated amines. IV. Through *bis*-enamines to aromatics. Leonard Nelson J., Sauers Ronald R.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 10, 1187—1188 (англ.)

При взаимодействии циклогександиона-1,4 (**I**) с пирролидином (**II**) или пиперидином (**III**) получены азотистые соединения, которые не были выделены в чистом состоянии ввиду их легкой окисляемости и имеют, вероятно, строение 1,4-ди-(пирролидил-1′)-(**IVa**) или соответственно 1,4-ди-(пиперидил-1′)-(**IVб**) циклогексадиена-1,3. При окислении воздухом **IVa** и **IVб** превращены соответственно в 1,4-ди-(пирролидил-1′)-(**Va**) и 1,4-ди-(пиперидил-1′)-(**Vб**)-бензол. К р-ру 0,1 моля **I** в 250 *мл* свободного от тиофена C_6H_6 прибавляют 0,4 моля **II**, кипятят 1 час в атмосфере N_2 и упаривают в вакууме; получают **IVa**, выход 80%, т. пл. 144° (разл., после возгонки и кристаллизации из эфира). Аналогично (нагревание 5 час.) получают **IVб**, выход 22%, т. пл. 142—144° (разл., после сублимации). В бензольный р-р 1 *г* неочищ. **IVa** пропускают 18 час. при 25° воздух, упаривают и остаток сублимируют; получают **Va**, выход 0,5 *г*, т. пл. 148—150° (разл.); дипикрат, т. пл. 147—147,5° (из абс. сп.). Аналогично получают **Vб**, выход 57%, т. пл. 108—109° (после сублимации); дипикрат, т. пл. 192—192,5° (из абс. сп.). Строение **Va** и **Vб** доказано их синтезом из *n*-фенилендиамина с 1,4-дихлорбутаном или 1,5-дибромпентаном. Для **IVa** и **IVб** приведены спектрографич. данные. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 47975.

А. Травин

60585. Моночетвертичные соли, парализующие скелетную мускулатуру. I. Синтез четвертичных N-(ω-пиперидиноалкил)-фталимидов. **Донахо, Сиуолд, Ньюман, Кимура** (Monoquaternary muscle paralyzing agents. I. Synthesis of quaternary N-(ω-piperidinoalkyl)-phthalimides. Donahoe Hugh B., Seiwald Robert J., Neumann Mary Marguerite Christine, Kimura Kazuo K.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 68—70 (англ.)

Описан синтез N-(ω-пиперидиноалкил)-фталимидов $C_6H_4(CO)_2{=}N(CH_2)_nN(CH_2)_4CH_2$ (**I**) и их моночетвертичных солей (**II**). Смесь 0,05 моля фталимида K, 0,2 моля $Br(CH_2)_9Br$ и 3,3 *г* $HCON(CH_3)_2$, прибавляемого для сокращения продолжительности конденсации, нагревают 1,5 часа при 160°. Р-р фильтруют и фракционируют в вакууме. Выход $C_6H_4(CO)_2{=}N(CH_2)_9Br$ 40—78%, т. пл. 37,5° (из сп. после предварительного хроматографирования на Al_2O_3). Для получения **I** 0,01 моля соответствующего N-(ω-бромалкил)-фталимида и 0,04 моля пиперидина (**III**) в 30 *мл* C_6H_6 нагревают на бане 1 час, отгоняют C_6H_6 и **III**, остаток растворяют в эфире, р-р фильтруют, высушивают и насыщают HCl (газом). Основание выделяют из водн. р-ра хлоргидрата и кристаллизуют из петр. эфира. Р-р 0,005 моля **I** и 0,5 моля соответствующего йодистого алкила в 100 *мл* безводн. эфира оставляют на ночь при $\sim$ 20°, отфильтровывают выделившийся **II** и кристаллизуют из абс. спирта или *изо*-C_3H_7OH. Подобным образом синтезированы следующие **I** и **II** (указано значение *n*, т. пл. **I** в °C, хлоргидрат, выход в % и т. пл., йодметилат, выход в % и т. пл., йодэтилат, выход в % и т. пл., йодбензилат, выход в % и т. пл.): 2, 89—90, 69, 241—243, 86, 262—263, 80, 234—235, —, —; 3, 49—50, 76, 232—234, 64, 257—258, 43, 199—200, —, —; 4, 70, 85, 228, 93, 290—291, 72, 263—264, 91, 262; 5, 61—62, 79, 183, 80, 188, 73, 162, 72, 196—196,5; 6, 69, 89, 183—184 74, 167, 88, 147—148, 70, 151 [дигидрат, т. пл. 90—100° (из сп.)]; 7, 65, 45, 170, 96, 131—132, —, —, —, —; 8, 56, 81, 161—162, 99, 134, 58, 106—107, —, —; 9, 50,5—51,5, 80, 129—131, 71, 106—107, —, —, —, —; 10, 59—60, 71, 116—118, 56, 137,5, 79, 92—93, —, —; 11, 52, 75, 138, 98, 99, —, —, —, —. Кроме того, по описанному ранее методу (Moore, Rapala, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 68, 1657), синтезирован **I** (*n* = 1), т. пл. 117—118°; хлоргидрат, выход 30%, т. пл. 185—187°, йодметилат, выход 73%, т. пл. 199—200; йодэтилат, выход 41%, т. пл. 198—199°. При фармакологич. изучении оказалось, что миним. парализующая доза (МПД) колеблется у различных **II** в пределах 400—20 *мг/кг* (испытание на лягушках; МПД тубокураринхлорида — 2 *мг/кг*) и что йодбензилаты менее активны, чем йодметилаты и йодэтилаты.

Г. Браз

60586. Гетероциклические соединения. 43. Синтетические обезболивающие вещества. VIII. 1-алкил-2,5-диметил-4-фенил-4-пиперидолы. **Назаров И. Н., Швецов Н. И., Сорокин О. И.,** Ж. общей химии, 1956, **26**, № 11, 3157—3169

Исследована р-ция C_6H_5Li с 1-алкил-2,5-диметилпиперидонами-4 (**I**, алкил = CH_3 (**Ia**), C_2H_5 (**Iб**), C_3H_7 (**Iв**), *изо*-C_3H_7 (**Iг**), C_3H_5 (**Iд**), C_4H_9 (**Ie**), *изо*-C_4H_9 (**Iж**), *изо*-C_5H_{11} (**Iз**), *цикло*-C_6H_{11} (**Iи**), $CH_2C_6H_5$ (**Iк**); причем синтезированы соответствующие близкие к промедолу и изопромедолу 1-алкил-2,5-диметил-4-фенилпиперидолы-4 (**IIa—и**), выделенные в случаях **IIa—д** в виде трех пространственных изомеров (α, β, γ), среди которых преобладают высокоплавкие γ-формы; в случаях **IIe—з** выделены только β- и γ-изомеры. Р-ция C_6H_5Li с **Iи** и **Iк** протекает пространственно избирательно, причем образуется только по одному изомеру соответствующего **II**. α-, β- и γ-изомеры **IIд** гидрированы в CH_3OH над скелетными Ni в соответствующие изомеры

IIв. I реагируют с реактивами Гриньяра преимущественно в енольной форме, что показано на примере взаимодействия **Ia** с C_2H_5MgBr, при этом почти количественно выделяется C_2H_6, возвращается ~ 66% **Ia** и получается 1,2,5-триметил-4-этилпиперидол-4, т. кип. 105—110°/9 *мм*; при р-ции **Ia** с C_6H_5MgBr возвращается ~ 80% **Ia**. В 0,5 *л* эфира вносят в атмосфере N_2 45,8 *г* Li, затем 20 *г* C_6H_5Br, приливают по каплям р-р 498 *г* C_6H_5Br в 0,55 *л* эфира, перемешивают 1,5 часа, добавляют (2—4 часа, т-ра от —6 до —10°) 352 *г* **Ia** в 0,55 *л* эфира, оставляют на ночь, кипятят 2 часа, гидролизуют 0,4 *л* воды, эфирный слой перегоняют, продукт растворяют в 150 *мл* бензина (**III**), оставляют на ночь, отделяют γ-**IIa**, остаток перегоняют и получают **Ia**, выход 52,3 *г*; фракцию, т. кип. 122—152°/0,7 *мм*, смешивают с **III**, отделяют еще γ-**IIa**, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 0,2 *л* эфира, насыщают HCl и разделяют α- и β-**IIa** дробной кристаллизацией хлоргидратов (ХГ) или оснований из спирта, спирта с эфиром или с ацетоном или **III**. Получены (указаны в-во, выход в *г* и т. пл. в °С): γ-**IIa**, 165, 108—109 (из **III**), ХГ, 158—160 (из сп.-эф.); β-**IIa**, 9,2, 102—103 (из **III**); α-**IIa**, 14,5, 106—107, ХГ, 229—230 (из сп.-ацетона) и неразделенная смесь изомеров (СИ), выход 133 *г*. Аналогично из 140 *г* **Iб** получают γ-**IIб**, 44,5, 101—101,5 (из **III**), ХГ, 190; β-**IIб**, 21,6, 97 (из **III**), ХГ, 212 (из сп.-эф.); α-**IIб**, 0,8, 91 (из **III**), ХГ, 211—212 (из сп.) и 80 *г* СИ; из 150 *г* **Iв** получен γ-**IIв**, 61, 93—94 (из **III**), ХГ, 174—175 (из сп.-эф.); пикрат, 173—174 (из сп.), йодметилат, 281—282 (из сп.); β-**IIв**, 43,5, 53,5—55 (из **III**), ХГ, 201,5—202 (из сп.); пикрат, 119—120 (из сп.); α-**IIв**, 1,8, т. кип. 124—125°/2,5 *мм*, ХГ, 193—195 (из сп.-эф.); из 177 *г* **Iг** получен γ-**IIг**, 80, 106—107 (из **III**), ХГ, 216—218; β-**IIг**, 30, 67—69, ХГ, 268—270 (из сп.); α-**IIг**, 6, 63—65 (из **III**) и 20 *г* СИ; из 139 *г* **Iд** получен γ-**IIд**, 18, 93—94 (из **III**); бромаллиат 210—211 (из сп.); β-**IIд**, 43, 71—72 (из **III**), ХГ, 186—187 (из сп.) и 60 *г* СИ; из 101 *г* **Ie** получен γ-**IIe**, 34,5, 96—96,5, ХГ, 161—162 (из сп.-ацетона); β-**IIe**, 16, 71—72, ХГ, 193—194,5 (из сп.) и 50 *г* СИ; из 129 *г* **Iж** получен γ-**IIж**, 40, 72—73 (из **III**), ХГ, 180—181; β-**IIж**, 57, т. кип. 149—150°/3 *мм*, т. пл. 27—29, ХГ, 219—220 (из сп.-эф.) и 11 *г* СИ; из 240 *г* **Iз** получен γ-**IIз**, 83, 109—110 (из **III**), ХГ, 112—118 (из сп.-эф.); β-**IIз**, 62, 83—84; ХГ, 182—183,5 (из сп.-эф.) и 65 *г* СИ; из 60 *г* **Iи** получен **IIи** 43,5, 114,5—115 (из **III**). Смесь C_6H_5Li (из 0,9 *г* Li, 9,4 *г* C_6H_5Br и 0,1 *л* эфира) с 13 *г* **Iк** в 20 *мл* эфира размешивают 1,5 часа при 20°, гидролизуют 30 *мл* воды и 0,1 конц. HCl, насыщают содой и извлекают эфиром **IIк**, выход 0,3 *г*, т. пл. 94—94,5° (из **III**), и 3 *г* СИ. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 57516.

Д. Витковский

60587. Гетероциклические соединения. 44. Синтетические обезболивающие вещества. IX. Сложные эфиры 1-алкил-2,5-диметил-4-фенил-4-пиперидолов. Гомологи промедола и изопромедола. Назаров И. Н., Швецов Н. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 11, 3170—3181

В поисках новых обезболивающих средств этерификацией синтезированных ранее α-, β- или γ-изомеров 1-алкил-2,5-диметил-4-фенилпиперидолов-4 [CH_3 (**Ia—в**), C_2H_5 (**IIa—в**), C_3H_7 (**IIIa—в**), *изо*-C_3H_7 (**IVa—в**), C_3H_5 (**Va—в**), C_4H_9 (**VIa—в**), *изо*-C_4H_9 (**VIIa—в**), *изо*-C_5H_{11} (**VIIIa—в**), *цикло*-C_6H_{11} (**IX**)] получены хлоргидраты их пропионатов (ПР) и ацетатов (А), являющихся гомологами промедола (**X**). Показано, что этерификация **I—IX** затрудняется с удлинением алкильной группы. Полученные эфиры обладают большей токсичностью и меньшей обезболивающей активностью, чем **X**. β-Изомеры физиологически активнее γ-изомеров. К 30 *г* **Ia** в 60 *мл* дихлорэтана приливают по каплям при охлаждении льдом 60 *мл* C_2H_5COCl (**XI**) и через 48 час. выделяют моногидрат ПР **Ia**, выход 22 *г*, т. пл. 106—107° (из ацетона), из которого выделяют основание ПР **Ia**, т. кип. 151—152°/3,5 *мм*; аналогично из **Iб** или **Iв** получают изопромедол, т. пл. 183—184°, и **X**, т. пл. 220—221°. **Iб** растворяют в C_6H_6, ацетилируют CH_3COCl и получают А **Iб**, т. пл. 185,5—186°. Смесь 2,5 *г* **IIa**, 5 *мл* дихлорэтана и 5 *мл* **XI** нагревают 10 час. при 65—70°, отделяют 0,8 *г* **IIa** и получают ПР **IIa**, выход 0,35 *г*, т. пл. 176,5—177° (из ацетона); аналогично получают ПР **IVa**, т. пл. 177—178° (из ацетона). 1 *г* **IIб**, 2 *мл* C_6H_6, 2 *мл* **XI** и 0,2 *г* Mg нагревают 6 час., отгоняют C_6H_6 и **XI**, остаток растворяют в воде, извлекают эфиром, подщелачивают конц. NH_4OH, извлекают эфиром, перегоняют и получают ПР **IIб**, выход 0,3 *г*, т. пл. 201,5—202,5° (из ацетона-эф.). 5,12 *г* **IIв**, 13,4 *г* $(C_2H_5CO)_2O$ и 9,8 *г* пиридина нагревают 5 час. при 160—170° и выделяют А **IIв**, выход 3 *г*, т. пл. 210° (из сп.-эф.). 3,4 *г* **IIб**, 20 *мл* ксилола, 7 *мл* CH_3COCl и 0,4 *г* Mg нагревают 7—10 час. при 100—105° и выделяют А **IIб**, выход 1,2 *г*, т. пл. 182° (из сп.-эф.); аналогично, но в бензоле, получают [указаны в-во, т. пл. в °С (из сп.-эф.)]: А **IIв**, 212; ПР **IIIб** 196—197; ПР **IIIв** 182—183; А **IIIб** 215—216 (из сп.); А **IIIв** 191—191,5; А **IVб** 194—195; ПР **IVв** 145—147; ПР **Vб** 168—168,5, основание т. кип. 141—142°/2,5 *мм*; ПР **Vв** 182—183; А **Vб** 196—197; А **Vв** 204—205; ПР **VIб** 209—210; ПР **VIв** 185—186; А **VIб** 222—223; А **VIв** 196—196,5: ПР **VIIб** 170—171; ПР **VIIв** 160—161; ПР **VIIIб** 176—177; ПР **VIIIв** 179—180; ПР **IX** 220,5—221,5 и А **IX** 224,5—225, основание т. пл. 106—108° (из бзн.). К р-ру C_6H_5Li (из 2,3 *г* Li, 25 *г* C_6H_5Br и 120 *мл* эф.) приливают (1 час, —10°) 22,5 *г* 1-пропил-2,5-диметилпиперидона-4 в 40 *мл* эфира, на другой день добавляют при 0° 23 *г* CH_3COCl в 50 *мл* эфира, кипятят 5 час., приливают 0,1 *л* воды и получают 23 *г* смеси А **IIIб** и А **IIIв**.

Д. Витковский

60588. Гетероциклические соединения. 45. Циангидрины γ-пиперидонов, тетрагидро-γ-пиронов и тетрагидро-γ-тиопиронов. Стереохимия циангидринового синтеза. Назаров И. Н., Унковский Б. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 11, 3181—3191

При взаимодействии 2,5-диметилпиперидона-4 (**I**), 1-алкил-(арил)-2,5-диметилпиперидонов-4 [**II**, алкил = = CH_3 (**IIa**), C_2H_5 (**IIб**), C_3H_7 (**IIв**), *изо*-C_3H_7 (**IIг**), C_3H_5 (**IIд**), C_4H_9 (**IIe**), *изо*-C_4H_9 (**IIж**), *изо*-C_5H_{11} (**IIз**), циклогексил (**IIи**), C_6H_5 (**IIк**)], 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина, 1,2-диметил-4-кетопергидропиридина, 2,2-диметилтетрагидропиранона-4 (**III**) или 2,2-диметилтетрагидротиопиранона-4 с HCN легко получаются с выходом 80—97% соответствующие циангидрины: 2,5-диметил-4-цианпиперидол-4 (**IV**), 1-алкил-(арил)-2,5-диметил-4-цианпиперидолы-4 (**Va—к**), 1,2-диметил-4-окси-4-циандекагидрохинолин (**VI**), 1,2-диметил-4-окси-4-цианпергидропириндин (**VII**), 2,2-диметил-4-циантетрагидропиранол-4 (**VIII**) и 2,2-диметил-4-циантетрагидротиопиранол-4 (**IX**), представляющие интерес в качестве полупродуктов в синтезах новых анестезирующих в-в. γ-Пиперидоны в кислой среде реагируют лишь в одной стереоизомерной форме, и присоединение HCN к **I** и **IIa—к** имеет направленный характер, поэтому образуется только 1 из четырех возможных стереоизомеров **IV** или **Va—к**. **IIб—и** при перекристаллизации из бензила или этилацетата (**X**) образуют сольваты, теряющие кристаллизационный р-ритель при высушивании. К охлаждаемому льдом р-ру 44,6 *г* **I** в 150 *мл* 15%-ной HCl приливают по каплям 29,4 *г* NaCN в 50 *мл* воды, перемешивают 2 часа при 20°, отделяют **IV**, р-р насыщают поташом и извлекают эфиром дополнительное кол-во **IV**, выход 85%, т. пл. 103,5—104° (из **X**); аналогично получают (указаны в-во, т. пл. в °С): **Va**, 128—129 (из **X**); **Vб**, 98—99 (из **X**); **Vв**, 93—94 (из **X**); йодметилат (ИМ), 172—174

(разл.; из сп.); **Vг**, 106—108 (из **X**); **Vд**, 74—76 (из бзн.); ИМ, 164—165 (разл.; из сп.); **Vе**, 82—83 (из бзн.); **Vж** (не кристаллизуется и разлагается при перегонке); **Vз**, 85—87 (из петр. эф.); ИМ, 166—167 (разл.; из сп.-ацетона); **Vи**, 108—109 (из **X**); ИМ, 184 (разл.; из сп.); **Vк**, 143—144 (из **X**); **VI**, 119—120 (из **X**); ИМ, 176—177 (из сп.), или **VII**, 135—136 (из **X**). К охлаждаемой смеси 61 *г* **III** и 155 *мл* 40%-ного р-ра $NaHCO_3$ приливают по каплям 29,4 *г* HCN в 50 *мл* воды, перемешивают 1 час при 20° и получают **VIII**, т. пл. 84—85° (из бзл.); аналогично получают **IX**, т. пл. 76—76,5° (из бзн.). Д. Витковский

60589. Гетероциклические соединения. 46. Гидролиз и алкоголиз циангидринов γ-пиперидонов, тетрагидро-γ-пиронов и тетрагидро-γ-тиопиронов. Синтез 1-алкил-2,5-диметил-4-карбалкокси-4-пиперидолов. Назаров И. Н., Унковский Б. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3486—3500

Гидролизом 1-алкил-2,5-диметил-4-цианпиперидолов-4 (**I**) (см. пред. реф.) получен ряд 1-алкил-2,5-диметил-4-оксипиперидинкарбоновых-4 к-т (**II**). Аналогично из соответствующих циангидринов получены 2,2-диметил-4-окситетрагидропиранкарбоновая-4 к-та (**III**) и 2,2-диметил-4-окситетрагидротиопиранкарбоновая-4 к-та (**IV**). **II** направлялись на получение 1-алкил-2,5-диметил-4-карбометоксипиперидолов-4 (**Va — л**), посредством этерификации их CH_3OH. Аналогичным путем из циангидринов бициклич. структуры получены 1,2-диметил-4-окси-4-карбометоксидекагидрохинолин (**VI**) и 1,2-диметил-4-окси-4-карбометоксипергидропиридин (**VII**).

$$\overline{RN}CH_2CH(CH_3)C(OH)(COOR')CH_2\overline{CH}CH_3$$

II R′ = H, **а** R = H, **б** R = CH_3, **в** R = *цикло*-C_6H_{11}; **V** R′=CH_3, **а** R = H, **б** R = CH_3, **в** R = C_2H_5, **г** R = C_3H_7, **д** R = *изо*-C_3H_7, **е** R = C_3H_5, **ж** R = C_4H_9, **з** R = *изо*-C_4H_9, **и** R = *изо*-C_5H_{11}, **к** R = *цикло*-C_6H_{11}, **л** R = C_6H_5; **VIII** R = CH_3, **а** R′ = C_2H_5, **б** R′ = C_3H_7, **в** R′ = C_4H_9, **г** R′ = *изо*-C_5H_{11}

При этерификации **IIб** различными спиртами получен ряд оксиэфиров (**VIIIа — г**) с различными спиртовыми радикалами. Из **III** и **IV** получены соответственно 2,2-диметил-4-карбометокситетрагидропиранол-4 (**IX**) и 2,2-диметил-4-карбометокситетрагидротиопиранол-4 (**X**). Проведено также непосредственное превращение **I** в **V** путем алкоголиза CN-группы. При нагревании в запаянной ампуле р-ра 1-CH_3-**I** (**Iа**) в CH_3OH с конц. H_2SO_4, помимо **Vб**, в результате частичной гидратации CN-группы, образовался также амид **IIб** (**XI**). Алкоголиз **Iа** и 1-цикло-C_6H_{11}-**I** в присутствии сухого HCl с последующим кислотным гидролизом образовавшихся хлоргидратов иминометиловых эфиров с хорошим выходом приводит к **Vб** и **к** соответственно. Посредством алкоголиза получены также **VI**, **IX** и **X**. Алкоголиз **I** в некоторых случаях приводит к колич. выделению вместо оксиэфиров амидов соответствующих оксикислот. Показано также, что хлоргидраты иминометиловых эфиров при нагревании в безводн. CH_3OH количественно превращаются в амиды оксикислот. Некоторые **I** (алкил = H, C_2H_5, C_3H_7) обладают ограниченной способностью вступать в р-цию алкоголиза в присутствии к-т, вследствие нерастворимости в спиртах солей этих **I**. Смесь 10 *г* 1-H-**I** (**Iб**) и 30 *мл* конц. HCl нагревают при ∼100° 20 час., упаривают и экстрагируют кипящим спиртом (25 *мл*·× 2); получают 8,6 *г* хлоргидрата **I'а**, т. пл. 269—270° (разл.; из конц. HCl). Реакционную смесь от взаимодействия 20 *г* **Iа** и 60 *мл* конц. HCl (10 час.∼, 100°) после упаривания подщелачивают 50%-ным NaOH, нагреванием удаляют NH_3, подкисляют и обрабатывают, как в предыдущем случае; получают 19,3 *г* хлоргидрата **IIб**, т. пл. 247—249° (разл.). Аналогично из 6 *г* циангидрина 2,2-диметилтетрагидропиранона-4 (**XII**) с 15 *мл* конц. HCl (4 часа; экстракция эфиром) и из 5 *г* циангидрина 2,2-диметилтетрагидротиопиранона-4 (**XIII**) с 19 *мл* конц. HCl (3 часа) получают: 6,3 *г* **III**, т. пл. 109—110° (из бзл.), и 4,6 *г* **IV**, т. пл. 107—108° (из бзл.). В остальных случаях **II**, полученные при гидролизе **I**, без очистки подвергались этерификации. Смесь 5 *г* **Iа** и 5 *мл* безводн. CH_3OH насыщают при т-ре ниже 0° сухим HCl, на другой день добавляют 30 *мл* воды и 50 *мл* эфира и при тщательном охлаждении насыщают K_2CO_3; получают 4,5 *г* иминометилового эфира **IIб**, т. пл. 105—106° (из ацетона). Аналогично (из 5 *г* **I**) получают иминометиловые эфиры (указаны выход в *г*, т. пл. в °C): **IIв**, 4,8, 116—117 (из ацетона); 1,2-диметил-4-оксидекагидрохинолинкарбоновой-4 к-ты (**XIV** — к-та), 4,2, 101—102 (из ацетона-сп.); **IV**, 4,2, 129,5—130,5 (из бзн.). Сироп, полученный после пропускания HCl в смесь 5 *г* **Iа** и 5 *мл* CH_3OH, кипятят 2 часа, полученное кристаллич. в-во растворяют в 20 *мл* воды и обрабатывают р-ром K_2CO_3; получают 5,5 *г* **XI**, т. пл. 221° (разл.; из ацетона или этилацетата). Аналогично получают амиды **IIв**, т. пл. 114—116° (из бзн.); хлоргидрат, т. пл. 174—175° (из сп.), и **XIV**, выход 5,2 *г*, т. пл. 212° (разл., из ацетона). Смесь 15 *г* **Iб** и 55 *мл* конц. HCl нагревают 20 час. при ∼100°, в вакууме удаляют HCl (к-ту), кипятят 2 часа в 70 *мл* безводн. CH_3OH при пропускании сухого HCl, отделяют NH_4Cl, отгоняют CH_3OH, остаток растворяют в 50 *мл* воды, обрабатывают K_2CO_3 и экстрагируют эфиром; получают 13,6 *г* **Vа**, т. пл. 107—108° (из ацетона); хлоргидрат, т. пл. 212—214° (разл., из сп.). Аналогично получают (приводятся выход в *г* из 15 *г* **I**, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, наименование соли, т. пл. соли в °C): **Vб**, 10,4 (из 10 *г* **I**), —, —, т. пл. 117—118° (из ацетона), хлоргидрат, 150—151 (разл., из сп.); **Vв**, 10,65, 91—93/2,5, 1,4730, хлоргидрат, 150—151 (разл., из ацетона); **Vг**, 8,2, 102—103/3, 1,4708 —; —; **Vд**, 11,25, 98—100/3, 1,4735, хлоргидрат, 218—220 (разл.; из ацетона); **Vе**, 8,2, 98—99,5/2,5, 1,4827 йодметилат, 175 (разл., из сп.); **Vж**, 9,2, 111—113/4, 1,4682, йодметилат, 197—198 (из сп.); **Vз**, 9,1, 101—102/3, 1,4644, —, —; **Vи**, 9,3, 110—112/2, 1,4689, йодметилат, 179—180 (разл., из сп.); **Vк**, 11,4, 149—151/2,5, 1,4934, йодметилат, 205 (разл., из сп.); **Vл**, 10,36, 143—145/2, 1,5388, —, —; **VIIIа**, 11 (из 12 *г* **I**), —, —, т. пл. 55—56° (из бзн.), йодметилат, 193—194 (из ацетона); **VIIIб**, 16,2 —, —, т. пл. 51—52° (из метилэтилкетона), —, —; **VIIIв**, 18,1, 113—116/3,5, —, т. пл. 49—50° (из метилэтилкетона), йодметилат, 120—121 (из ацетона); **VIIIг**, 12,8, 118—120/3,5, —, йодметилат, 199—200 (из сп.); **VI**, 6,4 (из 12 *г* циангидрина), 129—140/2,5, 1,5063, т. пл. 73—74° (из бзн.-ацетона), хлоргидрат, 182—183 (разл., из сп.); **VII**, 9.6, —, —, т. пл. 113—114° (из ацетона), йодметилат, 189—190 (разл., из сп.); **IX**, 7,4 (из 12,6 *г* **III**), 73—74°/2, 1,4665, d_4^{20} 1,1219, —, —. **X**, 13,6 (из 22 *г* **IV**), 109—110/3,5, 1,5082, d_4^{20} 1,1483, —, —. 10 *г* **Iа** подвергают, как описано выше, алкоголизу, через ∼12 час. прибавляют 100 *мл* ледяной воды, подкисляют, размешивают 40 мин., насыщают K_2CO_3 и извлекают эфиром; получают **Vб**, выход 76,8%. Аналогично из 5 *г* **XII** и из 9,8 *г* **XIII** получают соответственно 4,6 *г* **IX** и 6,4 *г* **X**. Смесь 10 *г* **Iа**, 19,2 *г* безводн. CH_3OH и 5,9 *г* конц. H_2SO_4 нагревают 5 час. при 130—140°; получают 8,35 *г* **Vб** и 2,1 *г* **XI**.

Ю. Волькенштейн

60590. Гетероциклические соединения. 47. Синтетические обезболивающие вещества. X. Сложные эфиры 1,2,5-триметил-4-карбалкокси-4-пиперидолов. Новые синтетические аналоги α-кокаина и α-эйкаина. Назаров И. Н., Унковский Б. В., Волькенштейн Ю. Б., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3500—3509

Для получения новых анестетиков, аналогов α-кокаина и α-эйкаина, синтезированы хлоргидраты слож-

эфиров 1,2,5-триметил-4-карбометоксипиперидола-4 (**Iа — и**) и 1,2,5-триметил-4-бензоилоксипиперидинкарбоновой-4 к-ты (**IIа — г**). **I** получены взаимодействием 1,2,5-триметил-4-карбометоксипиперидола-4 (**III**) (см. пред. реф.) с хлорангидридами к-т (за исключением **Iи,** который синтезирован каталитич. гидрированием **Iз**). Попытки этерифицировать **III** дифенилуксусной, фталевой и ацетилминдальной к-тами оказались безуспешными. Взаимодействием C_6H_5COCl (**IV**) с 1,2-диметил-4-окси-4 - карбометоксидекагидрохинолином

$$\overline{CH_3\overset{|}{N}CH_2CH(CH_3)C(COOR)(COOR')CH_2\overset{|}{C}HCH_3}\cdot HCl$$

I $R' = CH_3$, **а** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$, **в** $R = C_6H_5$, **г** $R = C_6H_5CH_2$, **д** $R = C_6H_5CH{=}CH$, **е** $R = C_6H_5CH_2CH_2$, **ж** $R = C_6H_5OCH_2$, **з** $R{=}C_6H_4NO_2$, **и** $R = C_6H_4NH_2$; **II** $R = C_6H_5$, **а** $R' = C_2H_5$, **б** $R' = C_3H_7$, **в** $R' = C_4H_9$, **г** $R' =$ *изо*-C_2H_{11}

(**V**) получен его 4-бензоилоксианалог (**VI**). При попытке получения хлоргидрата бензойнокислого эфира 2,5-диметил-4-карбометоксипиперидола-4 (**VII**) установлено, что в обычных условиях бензоилирования он количественно превращается в N-бензоильное производное **VII** (**VIII**). Синтез **VII** осуществлен следующими способами: взаимодействием хлоргидрата 2,5-диметил-4-карбометоксипиперидола-4 (**IX**) с **IV,** предварительно насыщ. сухим HCl; в результате N →O ацильной перегруппировки N-бензоильного производного **IX** при нагревании и одновременном пропускании сухого HCl; деацилированием **VIII,** путем нагревания в токе сухого HCl. Соединения **Iд, Iе** и **Iж** по силе анестезирующего действия близки к дикаину, обладая в несколько раз меньшей токсичностью. К 5 *г* **III** прибавляют 2,5 *мл* (50% избытка) CH_3COCl, по окончании бурной р-ции нагревают 30 мин. при ~100°, растирают в порошок под абс. эфиром и промывают эфиром; получают 6,9 *г* **Iа,** т. пл. 173° (разл.; из ацетона); основание, т. пл. 87—88° (из бзн.). Аналогично получают **Iб,** выход 6.5 *г* (из 5 *г* **III,** 2 часа), т. пл. 80—81° (из ацетона), и **Iж,** выход 8 *г* (из 5 *г* **III,** 6 час.), т. пл. 174° (разл., из сп.). Смесь 5 *г* **III** и 10 *мл* **IV** нагревают при ~100° 5 час., в вакууме отгоняют **IV,** остаток растирают под абс. эфиром и дважды осаждают эфиром из спирта; получают 7,5 *г* **Iв,** т. пл. 125° (разл.; осаждение бзн. из ацетона). Смесь 5 *г* **III** и 6 *г* $C_6H_5CH_2COCl$ нагревают 3 часа при 130°, добавляют 50 *мл* воды, обрабатывают эфиром, водн. р-р насыщают K_2CO_3, извлекают эфиром и в высушенный эфир. р-р основания (6 *г*) пропускают HCl; получают **Iг,** т. пл. 157—157,5° (из сп.). Смесь 13,4 *г* **III** и 14,7 *г* $C_6H_5CH{=}CHCOCl$ нагревают 2 часа при 130—135°, обрабатывают 150 *мл* воды, фильтруют и обрабатывают эфиром; получают **Iд,** т. пл. 166° (разл.; из ацетона или сп.); йодметилат, т. пл. 215° (разл.; из сп.). При насыщении кислого водн. фильтрата (после обработки эфиром) K_2CO_3 и извлечении эфиром получают 13,6 *г* основания **Iд,** т. пл. 93—96° (из бзн.-сп.). Аналогично получают основание **Iе** (13,5 *г* из 11,3 *г* **III**) и основание **Iз** (7,5 *г* из 10 *г* **III**), т. пл. 165—165,5° (из ацетона); **Iз,** т. пл. 178° (разл., из сп.). 4 *г* **Iд** в 50 *мл* безводн. спирта гидрируют (21°, 746 *мм*) над скелетным Ni; получают 4 *г* **Iе,** т. пл. 164° (разл.; из ацетона); йодметилат, т. пл. 146—147° (из сп.). Аналогично из 1,5 *г* **Iз** в 50 *мл* безводн. спирта получают **Iи,** выход 86,7%, т. пл. 196° (разл.; из сп.). Смесь 5 *г* **VIII** и 10 *мл* **IV** нагревают при 115° 1,5 часа, отгоняют **IV,** остаток растворяют в абс. эфире и обрабатывают насыщ. р-ром соды; очистить полученный **VIII** не удалось. Смесь 5 *г* **IX** и 5 *мл* **IV,** предварительно насыщ. HCl, нагревают 2 часа при 130—140° и обрабатывают, как указано при **Iа**; получают 6,6 *г* **VII,** т. пл. 186—187° (разл.; из ацетона). Из 5 *г* основания **IX** и 3,7 *г* **IV** (2 часа, 130—140°, при пропускании HCl) получают 7,8 *г* **VII.** 3 *г* неочищ. **VIII** нагревают 2 часа при 130—140° с одновременным пропусканием HCl; получают 2,2 *г* **VII.** Смесь 8 *г* 1,2,5-триметил-4-карбэтоксипиперидола-4 и 10 *мл* **IV,** насыщ. HCl, нагревают 7 час. при ~100°, растворяют в 50 *мл* воды и обрабатывают, как указано, при **Iг**; получают 10,45 *г* маслообразного основания **IIа,** которое обычным методом превращают в **IIа,** т. пл. 101—103° (из сп.). Аналогично получают: из 4,7 *г* 1,2,5-триметил-4-карбопропоксипиперидола-4 и 5 *г* **IV** основание **IIб,** выход 5,6 *г*; **IIб,** т. пл. 131—132° (эф. из сп.); из 8 *г* 1,2,5-триметил-4-карбобутоксипиперидола-4 и 8 *мл* **IV** — основание **IIв,** выход 11,75 *г*; **IIв,** т. пл. 158—160° (из сп.); из 8,5 *г* 1,2,5-триметил-4-карбоизоамилоксипиперидола-4 и 15 *мл* **IV** — основание **IIг,** выход 9,33 *г*; **IIг,** т. пл. 151—152° (из ацетона). Из 8 *г* **V** и 15 *мл* **IV** в описанных выше условиях выделено 10,25 *г* маслообразного **VI**; хлоргидрат **VI** очищен кипячением с углем в спирте, т. пл. 189—190° (разл.; из сп.).

Ю. Волькенштейн

60591. **Гетероциклические соединения. 48. 1-Карбалкоксиалкил-2,5-диметил-4-пипериддоны.** **Назаров И. Н., Шереметева Т. В., Кругликова Р. И.,** Ж. общ. химии, 1956, **26,** № 12, 3510—3515

Синтез 2,5-диметилпиперидон-4-карбоновых-1 к-т и их производных осуществлен тремя путями. 1. Взаимодействием 2,5-диметилпиперидона-4 (**I**) с этиловыми эфирами α-галоидозамещ. к-т и с $BrCH_2COOH$ получены 1-карбэтокси-(**II**), 1-карбэтоксиметил-(**III**), 1-α-карбэтоксиэтил-(**IV**), 1-α-карбэтоксипропил-(**V**) и 1-карбоксиметил-2,5-диметилпиперидоны-4 (**VI**). По мере увеличения цепочки к-ты р-ция идет менее энергично и уменьшается выход продукта. Р-ция **I** с $(CH_3)_2CH_2CHBrCOOC_2H_5$ практически не идет. 2. Циклизацией смеси пропенилизопропенилкетона и соответствующих ему метоксикетонов (**VII**) с $NH_2CH_2COOC_2H_5$ (**VIII**) получен **III.** 3. Взаимодействием **I** с $CH_2{=}CHCOOCH_3$ (**IX**), $CH_2{=}CHCN$ (**X**) и $CH_2{=}CHCHO$ (**XI**) получены соответственно 1-β-карбометоксиэтил-(**XII**), 1-β-цианэтил-4 (**XIII**) и 1-β-пропаналь-2,5-диметилпиперидон-4 (**XIV**). К 22 *г* **I** при ~ 0° постепенно прибавляют 9,35 *г* $ClCOOC_2H_5$, через 24 часа прибавляют 10 *мл* воды и экстрагируют эфиром; получают **II,** выход 78%, т. кип. 112—114°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4692, d_4^{20} 1,068; из водн. слоя выделено 8,8 *г* **I.** Из 23,3 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ и 50 *г* **I** (48 час. ~ 20° и 10 час. 60°) получают **III,** выход 83,5%, т. кип. 110,5—111°/1,5 *мм*, т. пл. 26—27°, $n^{21}D$ 1,4557, d_4^{21} 1,024; хлоргидрат, т. пл. 162,5—163° (из ацетона); пикрат, т. пл. 139,5—140° (из сп.); хлоргидрат оксима, т. пл. 171,5—172° (из сп.); не вошло в р-цию 21,7 *г* **I.** При аналогичной р-ции 17 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$ с 25,8 *г* **I,** выход **III** равен 77%. Смесь 18,1 *г* **VIII** и 28 *г* **VII** нагревают 8 час. при 75°; получают **III,** выход 30%; выделено 17,6 *г* **VII.** При взаимодействии 19 *г* **VIII** и 35 *г* **VII** (24 часа ~20° и 11 час. 85—90°) выход **III** составляет 47%. Из 9 *г* $CH_3CHBrCOOC_2H_5$ и 13,3 *г* **I** (48 час. ~ 20° и 8 час. 60°) получают **IV,** выход 60%, т. кип. 123—126°/3 *мм*, $n^{18}D$ 1,4652, d_4^{18} 1,027; пикрат, т. пл. 162—162,5 (из ацетона-сп.). Из 26 *г* $CH_3CH_2CHBrCOOC_2H_5$ и 34 *г* **I** (72 часа ~20° и 10 час. 60°) получают **V,** выход 36%, т. кип. 128—131°/4 *мм*, $n^{19}D$ 1,4695, d_4^{19} 1,026. Смесь 8,2 *г* $BrCH_2COOH$, 15 *г* **I** и 20 *мл* диоксана оставляют на 24 часа при ~ 20°, нагревают 7 час. при 60°, отгоняют р-ритель, добавляют 50 *мл* $CHCl_3$, отделяют бромгидрат **I** и фильтрат упаривают в вакууме наполовину; получают 9,6 *г* **VI,** т. пл. 117—118° (из сп.); пикрат, т. пл. 157—157,5° (из сп.). Из 10 *г* **I** и 7,7 *г* **IX** (24 часа ~20° и 8 час. 110—120°) получают 3,5 *г* **I** и **XII,** выход 63%, т. кип. 108—109°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4719, d_4^{20} 1,0520; хлоргидрат, т. пл. 164—165° (из ацетона); пикрат, т. пл. 155—156°. Смесь 20 *г* **I** и 20 *г* **X** нагревают 10 час. при 115°; получают 7,5 *г* **I** и **XIII,** выход 56%, т. кип. 124—126°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4842; хлоргидрат, т. пл. 166,5—167°

(из ацетона); пикрат, т. пл. 136—137°. В токе N_2 к 10 *г* **I** в 40 *мл* ацетона при $\sim$0° прибавляют 10 *г* стабилизированного гидрохиноном **XI** и перемешивают 9 час. при $\sim$ 20°; получают 3,8 *г* **XIV**, т. кип. 81—82°/ /3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4819; пикрат, т. пл. 154—155° (из сп.); хлоргидрат, вспенивается $\sim$95°. Ю. Волькенштейн

60592. О псевдооснованиях. I. Присоединение метил- и метиленкетонов к пиридиниевым основаниям. II. Расщепление 4-замещенных солей пиридиния. Удобный путь синтеза 4-ацалкилпиридинов и производных 2,7-нафтиридина. Крёнке, Эллегаст (Über Pseudobasen I. Anlagerungen von Methyl- und Methylen-Ketonen an Pyridiniumbasen. II. Spaltungen 4-substituierter Pyridiniumsalze. Ein ergiebiger Weg zu 4-Acalkylpyridinen und zum 2,7-Naphthyridin-Ringsystem. Kröhnke Fritz, Ellegast Konrad), Liebigs Ann. Chem., 1956, **600**, № 3, 176—197; 198—210 (нем.)

I. Показано, что соли пиридиниевых оснований (**I**) при взаимодействии с соединениями, содержащими CH_3- или CH_2-группу с подвижным атомом водорода (напр. метил- или метиленкетонами), образуют в присутствии NaOH солеобразные аддукты (**II**) (катион может выступать и в других возможных таутомерных

$$\left[H(R^1)C_5H_4N-R^4 \right]^+ \left[R^2-CH-R^3 \right]^- \quad II; \qquad R^2R^3C{=}C_5H_3(R^1)N-R^4 \quad III$$

формах). Образующие **II** основания отличаются неустойчивостью и не могут быть выделены в свободном состоянии; по свойствам и своему происхождению они занимают промежуточное положение между истинными аммониевыми основаниями и псевдооснованиями карбинольного типа. При действии к-т **II** легко распадаются на исходные в-ва. При окислении **II** дегидрируются и превращаются в 4-замещ. производные 1,4-дигидропиридина (**III**), дающие с минер. к-тами нормальные пиридиниевые соли; последние при действии щелочей снова превращаются в **III**. К смеси 322 *г* 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_3$, 400 *мл* CCl_4 и $\sim$ 700 *мл* воды прибавляют за 1,5 часа при УФ-освещении 320 *г* Br_2 в 50 *мл* CCl_4; получают 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2Br$ (**IV**), выход 88%, т. пл. 55° (из CH_3OH). Из **IV** и соответствующих соединений пиридинового ряда получают в виде бром-2,6-дихлорбензилатов следующие **I** (указаны заместитель в положении 3 пиридинового цикла, выход в %, т. пл. в °С): Н (**Iа**), —, 216—217; CH_3, 93, 183—184 (из сп.-эф.); $HOCH_2$, 89, 111—113 (моногидрат, из сп.); H_2NCO, 97, 246—248 (из сп.); $(C_2H_5)_2NCO$, 95, 197; CN, 90, 187—188 (из сп.); CH_3CONH, 96, 231 (из сп.). Р-р **Iа** в CH_3OH в присутствии 10% (по объему) C_5H_5N (**V**) или 2-$CH_3C_5H_4N$ обрабатывают 4-$ONC_6H_4N(CH_3)_2$ (**VI**) и NaOH; получают 2,6-$Cl_2C_6H_3CH{=}NOC_6H_4N(CH_3)_2$, выход 75—81%, т. пл. 152—153° (из сп.). Смесь 6 ммолей **V**, 15 *мл* ацетона и 3 *мл* воды обрабатывают при 20° 5 *мл* 2 н. NaOH, получают **II** ($R^1 = R^2 =$ H, $R^3 = COCH_3$, R^4 = 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2$) (**IIа**), выход 95,5%, т. пл. 94—95°. Аналогично (в сп. или CH_3OH) получают следующие **II** с R^4 = 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2$ (указаны R^1, R^2, R^3, выход в %, т. пл. в °С): Н, Н, COC_6H_5, 58, 80—81; Н, CHR^2R^3= =2-кетоциклогексил, 70, 83—84; Н, C_6H_5, COC_6H_5, 66, 87—88; H_2NCO, Н, $COCH_3$, 79, 138—139 (разл., моногидрат). К 6,38 *г* **Iа** в 25 *мл* CH_3OH прибавляют 5 *мл* $C_6H_5COCH_3$ и 1,8 *г* **VI**, вытесняют воздух током N_2 и прибавляют 20 *мл* 2 н. NaOH; через 4 часа получают **III** ($R^1 = R^2 =$ H, $R^3 = C_6H_5CO$, R^4 = 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2$) (**IIIа**), выход 76%, т. пл. 166—167° (из сп.); перхлорат, т. пл. 216—217°; бромгидрат, т. пл. 187—188°. Аналогично получают следующие **III** с R^4 = 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2$ (указаны R^1, R^2, R^3 (или CR^2R^3), продолжительность р-ции в час., выход в %, т. пл. в °С): Н, Н, CH_3CO (**IIIб**), 3, 97, 203—204 (из сп. или бзл.); перхлорат, т. пл. 192—193°; Н, Н, C_2H_5CO, 1,5, 19, 219—220 (из бзл.); Н, Н, *n*-$CH_3C_6H_4CO$ (**IIIв**), 7, 70, 213—214 (из сп.); Н, Н, *n*-$CH_3OC_6H_4CO$ (**IIIг**), 21, 72,6, 199—200 (из сп.); Н, Н, *n*-BrC_6H_4CO (**IIIд**), 7, 59,8, 218—219 (из сп.); Н, 2-кетопентилиден, 4, 60, 229—230 (из сп.); Н, 2-кетоциклогексилиден, 2, 98,5, 209—210 (из сп. или CH_3OH) Н, 4-метил-2-кетоциклогексилиден, 2,5, 90, 207—208 (из CH_3OH); Н, 5-метил-2-кетоциклогексилиден, 2, 77,8, 186 (из сп.); Н, 2-кетоциклогептилиден, 20, 46, 167—168 (из бзл.); Н, Н, NO_2, 2, 14,8, 233—235 (из сп.); Н, флуоренил-9-иден, 90, 55,7 232—233 (из бзл.); CH_3, Н, CH_3CO, 3, 89, 193 (из сп.); бромгидрат, т. пл. 216—218° (из сп.); перхлорат, т. пл. 190—191°; $HOCH_2$, Н, CH_3CO, 1,5, 95,6, т. разл. 205—206° (из сп.); $HOCH_2$, Н, C_6H_5CO, 17, 65, т. разл. 207° (из сп.); бромгидрат, т. пл. 220—221° (из сп. или сп.-хлф.); H_2NCO, Н, CH_3CO (**IIIе**), 1,5, 97,6, —; бромгидрат, т. разл. 289°; H_2NCO, Н, C_6H_5CO (**IIIж**), 3, 89, —; хлоргидрат, т. пл. 271—272° (из сп.); H_2NCO, 2-кетоциклогексилиден, 7, 71,4, 201—202 (разл.; из сп.); H_2NCO, Н, *n*-$CH_3OC_6H_4CO$, 72, 85, 278—279 (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 271—272° (из сп.); $(C_2H_5)_2NCO$, Н, C_6H_5CO (**IIIз**), 7, 97, 201 (из сп.); $(C_2H_5)_2NCO$, Н, CH_3CO, 5,5, 86,5, 170—171; а также следующие **III** (указаны R^1, R^2, R^3, R^4, продолжительность р-ции в час., выход в %, т. пл. в °С): Н, Н, C_6H_5CO, $C_6H_5CH_2CH_2$ (**IIIи**), 5, 53,3, 198—199 (из CH_3OH); Н, Н, CH_3CO, $C_6H_5CH_2CH_2$ (**IIIк**), —, 53, 187—188 (из сп.); Н, Н, CH_3CO, *n*-$ClC_6H_4CH_2CH_2$, —, 72, 193—194 (из ацетона); Н, Н, CH_3CO, $C_6H_5CHOHCH_2$, 21, 45, т. разл. 227—228° (из сп.); Н, Н, C_6H_5CO, $C_6H_5CHOHCH_2$ (**IIIл**), —, 3,3, т. разл. 227—228° (из сп.); Н, Н, CH_3CO, *n*-ClC_6H_4-$CHOHCH_2$, —, 34,3, 230—231 (разл.; из сп.); Н, Н, CH_3CO, *n*-$O_2NC_6H_4CHOHCH_2$, —, 42, т. разл. 220° (из CH_3OH); Н, Н, C_6H_5CO, *n*-$ClC_6H_4CH{=}CH$, 2, 74, 230 (разл.; из сп.); Н, Н, C_6H_5CO, $C_6H_4CH{=}CH$ (**IIIм**), 4, 96, 208—209 (из сп.); Н, Н, CH_3CO, *o*-$ClC_6H_4CH{=}CH$, 24 (с CH_3ONa вместо NaOH), 67, 182,3 (из бзл.); Н, Н, C_6H_5CO, *o*-$ClC_6H_4CH{=}CH$, 18 (с CH_3ONa вместо NaOH), 95, 212 (из сп. или бзл.); H_2NCO, Н, C_6H_5CO, CH_3 (**IIIн**), $\sim$12, 39,4, т. разл. 278—279° (из сп.); H_2NCO, Н, *n*-CH_3-OC_6H_4CO, CH_3, $\sim$ 12, 35,2, т. разл. 277—278° (из сп.); бромгидрат, т. пл. 278—279° (разл.; из сп.). К 0,64 *г* **Iа** и 0,3 *г* 1,3-индандиона в 10 *мл* CH_3OH в присутствии O_2 воздуха прибавляют 0,4 *мл* 10 н. NaOH; через 24 часа получают 4-(1′,3′-диоксогидриндилиден-2′)-аналог **IIIа**, выход 42%, т. пл. 334—335° (из CH_3COOH). Аналогично получают 4-(1′-фенил-3′-метилпиразолон-5′-илиден-4′)-аналог **IIIа**, выход 70%, т. пл. 223—224° (из сп.) и следующие **III** (указаны R^1, CR^2R^3, R^4, продолжительность р-ции в час., выход в %, т. пл. в °С): Н, 1-фенил-3-метилпиразолон-5-илиден-4, $C_6H_5CH{=}CH$, 2, 90, 239—240 (из сп.); Н, 2-кетоциклогексилиден, *o*-$ClC_6H_4CH{=}CH$, 2, 43, 192—193 (из сп.); Н, 1-фенил-3-метилпиразолон-5-илиден-4, $(C_6H_5)_2CH$, 5, 62, 2, 238—239 (из сп.), и следующие 4-аналоги **IIIа** (указаны R^2, R^3 (или CR^2R^3), продолжительность р-ции в час., выход в %, т. пл. в °С): CN, CN (с CH_3ONa вместо NaOH), 24, 30, 234—235 (из сп.); циклопентадиенилиден (с CH_3ONa вместо NaOH), 40, 51, 199—200 ((из $HCON(CH_3)_2$); инденилиден-1 (с CH_3ONa вместо NaOH), 30, 23, 234—235 (из бзл.); флуоренил-9-иден, 96, 10, —. 3 ммоля $(3,4\text{-}Cl_2C_6H_4CH_2NC_5H_5)^+Br^-$ в 10 *мл* ацетона и 10 *мл* воды обрабатывают при 20° 0,6 *мл* 10 н. NaOH, прибавляют 30 *мл* ацетона и р-р 0,63 *г* $KMnO_4$ в 10 *мл* воды, нагревают несколько минут, отделяют MnO_2, фильтрат очищают углем и разбавляют водой, получают **III** ($R^1 = R^2 =$ H, $R^3 = CH_3CO$, R^4 = 3,4-Cl_2-$C_6H_4CH_2$) (**IIIо**), выход 35%, т. пл. 146—147° (из бзл.-бзн.); пикрат, т. пл. 142° (из сп.); перхлорат, т. пл. 114—115° (из сп.). Аналогично получают **IIIа** (в пи-

ридине вместо ацетона), выход 25%, и следующие **III** (указаны R^1, R^2, R^3, R^4, выход в %, т. пл. в °C): H, H, CH_3CO, 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$ (**IIIп**), 74, 144—145 (из бзл.-бзн.); H, H, CH_3CO, *n*-$ClC_6H_4CH_2$, 51, 133—134 (из эф.); H, H, C_6H_5CO, 3,4-$Cl_2C_6H_5CH_2$, (**IIIр**) (в пиридине вместо ацетона), 8, 178. К р-ру 2 ммоля **IIa** в 75 *мл* ацетона при 20° прибавляют 5 *мл* 2 н. NaOH и затем 4 ммоля нитродисульфоната калия (Teuber, Jellinek, Chem. Ber. 1952, **85**, 95) в 60 *мл* воды, охлаждают до 0° и через 30 мин. разбавляют 2 *л* воды, получают **IIIб**, выход 77%. К р-ру 2 ммоля **IIa** в 40 *мл* C_6H_6 прибавляют за 10 мин. 2 ммоля *n*-бензохинона (**VII**) в 35 *мл* C_6H_6; через 10 мин. получают молекулярное соединение **IIIб** с **VII** (1 : 1) (**VIII**), выход 92%, т. пл. 178—179°. Р-р 0,75 *г* **VIII** в 25 *мл* ацетона обрабатывают 5 *мл* 1 н. $HClO_4$ и разбавляют эфиром, получают перхлорат **IIIб** (**IX**), выход 90%, из которого действием NaOH выделяют **IIIб** (выход 80%). Смесь 3 ммоля **IX**, 50 *мл* спирта и 0,2 *г* MgO гидрируют с 0,05 *г* Pt-черни, получают перхлорат 1-(2′,6′-дихлорбензил)-4-ацетонилпиперидина, выход 97%, т. пл. 167—168° (из ацетона).

II. Бромгидраты **IIIa, IIIб, IIIв, IIIд и IIIо** при нагревании с конц. HBr до 180° отщепляют связанный с азотом радикал (в виде дихлорбензилбромида) и превращаются в соответствующие 4-R-пиридины (**X**). В тех же условиях бромгидрат 1-(3′,4′-дихлорбензил)-2-фенацаль-1,2-дигидропиридина (**XI**) превращается в 2-фенацилпиридин (**XII**) и бромгидрат **IIIг** — в 1-(2′,6′-дихлорбензил)-4 - (4′-оксифенацаль)-1,4-дигидропиридин (**XIII**). При наличии $CONH_2$- и $CON(C_2H_5)_2$-групп в положении 3, наряду с отщеплением дихлорбензильного радикала, имеет место р-ция циклизации: из **IIIе** и **IIIж** получают соответствующие производные 2,7-нафтиридина (**XIV**), из **IIIз** — 6-фенилпироно-(3,4-c)-пиридин (**XV**). Расщепление **III** (сопровождаемое образованием соответствующих нитронов) может быть осуществлено также при помощи 4-$(CH_3)_2$-NC_6H_4NO (**XVI**); этот способ приводит, однако, к менее удовлетворительным результатам. Смесь 3,56 *г* **IIIa** и 3 *мл* 66%-ной HBr нагревают 1 час при 180°, охлаждают, фильтруют, осадок на фильтре, состоящий из **IV** и бромгидрата **X** ($R = C_6H_5COCH_2$) (**Xa**), промывают эфиром и ацетоном (остается **Xa**), водн. фазу фильтрата упаривают, прибавляют немного CH_3OH и осаждают эфиром, получают дополнительное кол-во **Xa**; общий выход 93,4%, т. пл. 211—212° (из сп.); основание (**Xб**), т. пл. 115° (из бзн. или ацетона); оксим, т. пл. 157°. Аналогично (или нагреванием при 170° в течение 2 час.) из **IIIв, IIIд и IIIб** получают бромгидраты следующих **X** (указаны R, выход в %, т. пл. в °C): 4′-$CH_3C_6H_4COCH_2$, 77,3, 233—234 (из CH_3OH); основание, т. пл. 112—113° (из петр. эф.); 4′-BrC_6H_4-$COCH_2$, 82, 246—247 (из сп.); основание, т. пл. 130—131° (из сп.); CH_3COCH_2 (**Xв**), 78,5, 171—172 (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 155—156°; выход **Xв** из **IIIо** равен 76%. При действии HBr на **IIIг** получен бромгидрат **XIII**, выход 79,5%, т. пл. 293—294° (разл.; из сп.). Смесь 10 ммолей **IIIж** и 10 *мл* 66%-ной HBr нагревают 1 час при 180°, охлаждают до ~0° и прибавляют смесь ацетона и эфира (1 : 1), получают бромгидрат 6-фенил-8-оксо-5,8-дигидро-**XIV** (**XIVa**), выход 98,9%, т. пл. 330° (из воды); основание, т. пл. 237—238° (из сп.). Аналогично получают бромгидрат 6-метил-8-оксо-5,8-дигидро-**XIV**, выход 96%, т. пл. > 300° (из сп.). Смесь 0,7 *г* **XIVa**, 1,5 *мл* CH_3J и 100 *мл* спирта нагревают 30 мин. при ~ 100°; получают 0,3 *г* йодметилата **XIVa** (**XVII**), т. пл. 293—295°. При действии NaOH на **XVII** образуется 2-метил-6-фенил-8-оксо-2,8-дигидро-**XIV**, т. пл. 273—274° (разл.; из сп.; моногидрат). Последний образуется также из **IIIн** при нагревании с HBr и последующей обработке р-ром Na_2CO_3. Смесь 5,6 *г* **IIIз** и 10 *мл* 48%-ной HBr нагревают 2 часа при 160°, охлаждают и прибавляют смесь эфира и ацетона, получают бромгидрат **XV**, выход 91,4%, т. пл. 323—324° (разл.; из 80%-ного сп.). Последний (1 *г*) растворяют в 30 *мл* горячего р-ра Na_2CO_3, обрабатывают углем и подкисляют CH_3COOH, получают 4-фенацилникотиновую к-ту, выход 88,5%, т. пл. 191—192° (из сп.); Na-соль, т. разл. 280—281°. Р-р 0,6 *г* **IIIп** в 40 *мл* C_6H_6 обрабатывают 0,3 *г* **XVI** и через 15 час. р-р промывают водой; из бензольного р-ра выделяют 2,4-$Cl_2C_6H_3CH = N(\rightarrow O)$-(4-$(CH_3)_2NC_6H_5$), выход 61,5%, т. пл. 172—173° (из сп.), и из водн. р-ра после подкисления HBr (к-той) — **Xв**, выход 46,3%. Смесь 0,2 *г* **Xб**, 0,24 *г* **IV** и 5 *мл* ацетона кипятят 5 час. и осаждают эфиром, получают бромгидрат **IIIa**, выход 80%, т. пл. 189—190°. Аналогично из **Xб** и **Xв** с соответствующими бромистыми соединениями получают (указана продолжительность р-ции в час., выход в %): **IIIр**, 10, 50; пикрат, т. пл. 133°; N,4-дифенацилпиридинийбромид, 3, 75, т. пл. 222—224° (из CH_3OH); дегидрооснование, т. пл. 248—249° (из сп.); **IIIл**, 1,5 (без р-рителя, при ~100°), —; **IIIк**, 6, —. Р-р 0,6 *г* **IIIи** в 50 *мл* спирта гидрируют при 20° над 0,5 *г* скелетного Ni; после обычной обработки получают 1-фенетил-4-(α-оксифенетил)-пиперидин, выход 83%, т. пл. 183—184°. Последний получают также при гидрировании 0,3 *г* **IIIм** в 150 *мл* спирта над 0,3 *г* скелетного Ni (при 50—60°). Р-р 10 ммолей 1-(3′,4′-дихлорбензил)-2-пиколинийбромида в 10 *мл* воды обрабатывают в токе N_2 20 ммолями C_6H_5COCl в 20 *мл* $CHCl_3$, прибавляют за 3—4 мин. 10 *мл* 10 н. NaOH и оставляют на 30 мин., из органич. слоя получают **XI**, выход 59%, т. пл. 131—132° (из бзл.); перхлорат, т. пл. 238—239° (разл.; из CH_3OH). При нагревании **XI** с насыщ. р-ром HBr в CH_3COOH (180°) получают **XII**, выход 50%, т. пл. 48—49° (из эф.); оксим, т. пл. 116°. Аналогично из соответствующих производных 4-пиколина получают **IIIa** и **IIIр**; пикрат, т. пл. 134—135° (из сп.)

А. Гуревич

60593. β-Аминовинилкетоны. VII. Взаимодействие β-хлорвинилкетонов с третичными аминами. К л и м к о В. Т., Х о р л и н А. Я., М и х а л е в В. А., С к о л д и н о в А. П., К о ч е т к о в Н. К., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 62—65

Показано, что при взаимодействии $RCOCH{=}CHCl$ (**I**) с NR_3' или C_5H_5N в инертном р-рителе легко образуются четвертичные соли $[R'_3NCH{=}CHCOR]^+Cl^-$ (**II**) или $[C_5H_5NCH = CHCOR^+Cl^-$ (**III**). Р-р 10,45 *г* **I** ($R = CH_3$) в 50 *мл* абс. эфира обрабатывают р-ром 10,1 *г* $N(C_2H_5)_3$ в 50 *мл* абс. эфира и оставляют на 3 часа, получают **II** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$) (**IIa**), выход 90%, т. пл. 160°. Аналогично получают следующие **II** (указаны R, R′, выход в %, т. пл. в °C): *н*-C_3H_7, C_2H_5, 89,7, 96—98 (в запаянном капилляре); C_6H_5, C_2H_5 (**IIб**), 84, 135—135,5 (разл.; в запаянном капилляре); 2-BrC_6H_4, C_2H_5, 71, 180 (разл.); 4-$O_2NC_6H_4$, C_2H_5, 70, 132 (разл.; из водн. сп.); CH_3, CH_3 (в C_6H_6), 87, 150 (разл.); и следующие **III** (указаны R, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, 92, 163—165 (разл.; в запаянном капилляре); C_6H_5, 94, 171—172 (разл.; в запаянном капилляре). При обработке р-ра **IIa** в CH_3OH р-ром NaJ получают йодистый аналог **IIa**, выход 69,2%, т. пл. 138—140° (разл.; из абс. сп.). Р-р 5,5 *г* **IIб** и 3,4 *г* $NaHCO_3$ в 40 *мл* воды нагревают 24 часа при 50°, осадок отделяют фильтрацией и кристаллизуют из CH_3OH, получают в-во $C_{18}H_{14}O_3$, т. пл. 152—153°, строение которого не установлено. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 26610.

А. Гуревич

60594. Реакции нафтохинонов с малоновым эфиром и его аналогами. III. 1-замещенные фталоил- и фталоилбензопирроколины. П р а т т, Р а й с, Л а к к е н б о (Reactions of naphthoquinones with malonic ester and its analogs. III. 1-substituted phthaloyl- and phthaloylbenzopyrrocolines. **P r a t t E r n e s t F., R i c e**

Rip G., Luckenbaugh Raymond W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1212—1217 (англ.)

В продолжение ранее начатых работ (см. сообщение II, РЖХим, 1955, 23709) исследовано взаимодействие 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона (**I**) с пиридином (**II**) и ацетил-(**III**), бензоил-(**IV**) или фенил-(**V**)-ацетонами, этиловым-(**VI**) или метиловым (**VII**) эфирами циануксусной к-ты, нитроэтаном (**VIII**) или бензилэтилкетоном (**IX**), а также **I** с изохинолином (**X**) и **III**—**VIII** или этиловым или метиловым эфирами ацетоуксусной к-ты, бензоилацетонитрилом или нитрометаном, причем в первой серии конденсаций получены 3-ацетил-(**XIa**), 3-бензоил-(**XIб**), 3-фенил-(**XIв**), 3-циано-(**XIг**), 3-метил-(**XIд**)-1,2-фталоилиндолицины, а во второй — 3-ацетил-(**XIIa**), 3-бензоил-(**XIIб**), 3-фенил-(**XIIв**), 3-циано-(**XIIг**), 3-метил-(**XIIд**), 3-карбэтокси-(**XIIe**) и 3-карбометокси-(**XIIж**)-1,2-фталоил-4,5-бензоиндолицины и 1,2-фталоил-4,5-бензоиндолицин (**XIII**). **XIa, в, г** получены в аналогичных условиях из 1,4-нафтохинона (**XIV**), **II** и **III**, **V** или **VI** в присутствии HCl. **XIг** синтезирован также нагреванием 4 часа этилового эфира (2-хлор-1,4-нафтохинонил-3)-циануксусной к-ты и **II** в абс. спирте, причем образуется также 2-(N-пиридино-3-((α-циано)-карбэтоксиметил))-1,4-нафтогидрохинон (**XV**); конц. H_2SO_4 превращает **XIг** в амид (**XVI**) 1,2-фталоилиндолицинкарбоновой-3 к-ты (**XVII**), полученной также нагреванием **XIa** с **II** и J_2 и гидролизом продукта р-ром NaOH. Нагреванием со смесью пиридина, $(CH_3CO)_2O$ и Zn-пылью **XIв, г** и **XIIв, д** превращены в диацетаты соответствующих гидрохинонов, т. пл. 229—231° (из сп.), 268—269° (из толуола), 256—257,5° (разл., из бзл.) и 265—266,5° (из этилацетата), соответственно. Строение **XI** подтверждено на примерах **XIa, б**, синтезом из **I** и 2-ацетонил-(**XVIIIa**) или 2-фенацил-(**XVIIIб**)-пиридинов; аналогично из **I** и 2-ацетонилхинолина получен 3-ацетил-1,2-фталоил-6,7-бензоиндолицин, выход 47%, т. пл. 278,5—279° (из пиридина), превращенный (см. **XVII**) в 1,2-фталоил-6,7-бензоиндолицинкарбоновую-3 к-ту, выход 87%, т. пл. 310,5—311,5° (из $C_6H_5NO_2$), декарбоксилированную нагреванием с хинолином и порошком Cu в 1,2-фталоил-6,7-бензоиндолицин, выход 51%, т. пл. 240,5—241,5° (из 1-нитропропана (**XIX**)). Синтетич. хинолин не дает аналогичных продуктов, поэтому соединения, полученные ранее из хинолиновой фракции (**XX**) каменноугольной смолы, очевидно, образуются за счет содержащегося в ней **X** и являются производными **XIII**. При р-ции **XIX** и **XX** получен с 29%-ным выходом 3-этил-1,2-фталоил-4,5-бензоиндолицин (**XXI**), т. пл. 240—240,5° (из CH_3COOH), а из **X** образуется трудно разделяемая смесь **XXI** и бетаина 2-окси-3-пиридил-1,4-нафтохинона (**XXIa**), т. пл. 323—323,5° (из **XIX**); **XXIa** получается с 77%-ным выходом в тех же условиях, но без **XIX**, а также выделяется при получении **XIIв, д** или **XIII**. При попытке конденсации **I, X** и малонового эфира, этилбензилкетона или ацетонитрила выделен только **XXIa**. Описан улучшенный синтез **X**. **XIIe** декарбоксилируется при щел. гидролизе в **XIII**. К смеси 0,5 *г* **I**, 4 *мл* **III** или 0,7 *г* **IV** и 25 *мл* абс. спирта добавляют 7 *мл* **II**, кипятят 4 часа и отделяют **XIa**, выход 58%, т. пл. 205—206° (из CH_3COOH), или **XIб**, выход 10%, т. пл. 256—257,5° (из CH_3COOH); или 0,4 *г* **XIV**, 6 *мл* **II**, 2 капли 6 н. HCl и 1,2 *мл* **III** нагревают при 45—50° и получают **XIa**, выход 0,22 *г*. Аналогично из 0,5 *г* **I** и 4 *мл* **V** или **IX** получают **XIв**, выход 0,1 *г*, т. пл. 244,5—245,5° (из сп.), и пиридиновый аналог **XXI**, выход 14—67%. Из 0,5 *г* **I** и 4 *мл* **VI** или **VII**—**XIг** выход 53%, т. пл. 307,5—308,5° [из $C_6H_5NO_2$ (**XXII**)]; маточный р-р концентрируют и отделяют **XV**, выход 0,22 *г*, т. пл. 278—279°; из **I** и **VIII** получают **XIд**, выход 23%, т. пл. 245,5—246° (из этилацетата). 0,39 *г* **XIг** и 7 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 3 часа при 130°, выливают на лед и отделяют **XVI**, выход 36%, т. пл. 313,5—314,5° (из **XXII**), превращающийся при нагревании (1 час, 250°) в форму с т. пл. 302—303° (из **XXII**). 0,9 *г* **XIa**, 0,9 *г* J_2 и 15 *мл* **II** нагревают 1 час при 100°, оставляют на 12 час. при 24°, отгоняют **II**, продукт (т. пл. 258—259,5° (разл.)) нагревают 2 часа при 100° с 30 *мл* воды и 1,1 *г* NaOH и отделяют **XVII**, выход 27%, т. пл. 313,5—314,5° (разл.; из **XXII**). Аналогично из **I**, синтетич. или полученного из каменноугольной смолы **X**, или **XX** получают (указано в-во, выход в % и т. пл. в °C): **XIIa**, 55—72, 281—282 (из **II**); **XIIб**, 38—43, 307,5—308,5 (из **XIX**); **XIIв**, 19, 314,5—315,5 (из **XIX**); **XIIг**, 80, 350—350,5 (из **XIX**—**XXII** (9 : 1)); **XIIд**, 26, 292,5—293 (из **XIX**); **XIIe**, 64, 240,5—241,5 (из **XIX**); **XIIж**, 54—64, 246—5—247,5 (из **XIX**); **XIII**, 9, 295—296 (из **XIX**). К р-ру 0,06 *г* Na в 25 *мл* спирта добавляют последовательно 1 моль **XVIIIa** или **XVIIIб** и 1 моль **I**, кипятят 15 час. и получают **XIa**, выход 40%, или **XIб**, выход 44%. 0,25 моля N-формил-β-фенилэтиламина и 175 *г* полифосфорной к-ты нагревают 2 часа при 160—180°, смесь разлагают и выделяют 3,4-дигидроизохинолин (**XXIII**), выход 79%, т. кип. 64—67°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5793; 26 *г* **XXIII** и 5,2 *г* 5%-ного Pd/C кипятят 12 час., продукт перегоняют и получают **X**, выход 32%, т. кип. 57—58°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,6208. Д. Витковский

60595. Исследования в области бимолекулярных алкилиденариламинов. VI. Реакция N-алкиланилинов с ацетальдегидом. Залукаев Л., Пумпур Н., Latv. PSR žinātņu Akad. vestis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 2, 101—106 (рез. лат.)

Изучен термич. распад аддуктов, образующихся при конденсации N-этил-(**I**) и N-бензиланилинов (**II**) с CH_3CHO. Нагревание продукта конденсации **I** и CH_3CHO, вероятно, 1-этил-2-метил-4-(N-этиланилино)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (получен в водно-спирт. среде), привело к образованию хинальдина (**III**), выход 33%, и N-этиланилина, выход 88%. При конденсации без р-рителя выход **III** снижается. При термич. разложении аддукта из **II** и CH_3CHO (получен без р-рителя) протекает восстановительное дезалкилирование **II** с образованием анилина (выход 45%), кротонового альдегида и толуола. В обоих случаях отмечено образование высококипящих оснований неустановленного строения. При термич. разложении аддукта **II** и CH_3CHO, полученного в водно-спирт. среде, выделить **III** также не удалось. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 37641. С. Кустова

60596. Изыскание новых трипаноцидных средств. Часть IV. Некоторые производные 4-амино-6-аминометилхинальдина и 1,2-ди-(4-аминохинальдил-6)-этилена. Ашли, Дейвис (A search for new trypanocides. Part IV. Some derivatives of 4-amino-6-aminomethylquinaldine and 1 : 2-di-(4-aminoquinald-6-yl) ethylene. Ashley J. N., Davis M.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 812—819 (англ.)

В продолжение прошлых работ по изысканию соединений, обладающих трипаноцидным действием (см. часть III, РЖХим, 1957, 54398), синтезированы соединения (**Ia-ч**), содержащие в молекуле два остатка хинальдина, и описано получение 4,6-замещ. хинальдинов (**IIa-к**), служивших исходными в-вами для синтеза **I**. Некоторые **I** в эксперименте на мышах оказались активными против *T. rhodesiense* и *T. congolense*, но по своему действию они уступают обычно применяемым трипаноцидным средствам. 190 *г* $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$ при охлаждении прибавляют к 475 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) так, чтобы т-ра не превышала 35°, выдерживают 10 мин., прибавляют 950 *г* льда и при т-ре $< 25°$ нейтрализуют конц. NH_4OH по фенолфталеину; выход $4\text{-}NO_2C_6H_4CH_2NHCOCH_3$ 52%, т. пл. 130—131° (из воды). 41 *г* последнего восстанавливают в CH_3OH над 1,5 *г*

PtO_2 и из упаренного фильтрата выделяют 4-$NH_2C_6H_4$-$CH_2NHCOCH_3$ (**III**), выход 98% (неочищ.), т. пл. 99—101° (из бзл. или из хлф.-эф.). 56 *г* **III** и 56 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (**IV**) кипятят в течение ночи с 280 *мл* спирта, содержащего несколько капель конц. HCl, выход этилового эфира β-[*п*-(ацетамидометил)-анилино]-кротоновой к-ты (**V**) 39,9 *г* (неочищ.), т. пл.

I а-ч   II а-к

Iа R = R′ = NH_2, R″ = $CH_2NHCH_2CH_2CH_2NHCH_2$; **б** R = R′ = NH_2, R″ = $CH_2NHCONHCH_2$, **в** R = R′ = NH_2, R″ = C(NH_2) = = NC(NH_2CH_2 —) = NC(NH CH_2—) = N; **г** R = $NHCOCH_3$, R′ = OH, R″ = $CH_2N(COCH_3)$; **д** R = $NHCOCH_3$, R′ = Cl, R″ = $CH_2N(COCH_3)$; **е** R = NH_2, R′ = Cl, R″ = CH_2NH; **ж** R = NH_2, R′ = Cl, R″ = = $CH_2N(COCH_3)$; **з** R = R′ = NH_2, R″ = CH_2NH; **и** R = R′ = OH, R″ = CH = CH; **к** R = R′ = CH_3O, R″ = CH=CH; **л** R = R′ = NH_2, R″ = CH = CH; **м** R = R′ = Cl, R″ = CH=CH; **н** R = R′ = CH_3NH R″ = CH = CH; **о** R = R′ = C_2H_5NH, R″ = CH = CH; **п** R = R′ = = $(C_2H_5)_2N$, R″ = CH = CH; **р** R = R′ = $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NH$, R″ = CH = CH; **с** R = R′ = пиперидино, R″ = CH = CH; **т** R = = R′ = пиперазино, R″ = CH = CH; **у** R = R′ = C_6H_5O, R″ = CH= = CH, **ф** R = R′ = HO, R″ = C(CH_3) = C(CH_3); **х** R = R′ = Cl, R″ = C(CH_3) = C(CH_3); **ц** R = R′ = NH_4, R″ = C(CH_3) = C(CH_3); **ч** R = R′ = CH_3O, R″ = C(CH_3) = C(CH_3); **IIа** R = OH, R′ = $CH_3CONHCH_2$; **б** R = CH_3O, R′ = $CH_3CONHCH_2$; **в** R = NH_2, R′ = $CH_3CONHCH_2$; **г** R = NH_2, R′ = NH_2CH_2; **д** R = NH_2, R′ = $(CH_3)_2NCH_2$; **е** R = = R′ = NH_2; **ж** R = NH_2, R′ = 4′ = $NO_2C_6H_4CH_2NH$; **з** R = NH_2, R′ = $NH_2C_6H_4CH_2NH$; **и** R = CH_3CONH, R′ = 4′-$NH_2C_6H_4CH_2$-N($COCH_3$); **к** R = $NHCOCH_3$, R′ = 4′-N($COCH_3$)$CH_2C_6H_4NHC(CH_3)$= = $CHCOOC_2H_5$

113° (из этилацетата и из водн. CH_3OH). 46 *г* чистого **V** прибавляют за несколько минут к 300 *мл* кипящего дифенилового эфира, содержащего 26% дифенила (ДФ), и кипятят 10 мин., выход **IIа** 68%, т. пл. 277° (из сп.). 17 *г* **IIа** кипятят 3 часа с 10,2 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 100 *мл* толуола охлаждают, декантируют остаток растворяют в 100 *мл* горячей воды и подщелачивают 2 н. NaOH; выход **IIб** 66%, т. пл. 170—172° (из воды), 11,85 *г* **IIб** и 60 *г* CH_3COONH_4 нагревают 3 часа при 140°, прибавляют воду, подщелачивают конц. р-ром NaOH и получают **IIв**, выход 82%, т. пл. 239—240° (из воды), йодметилат, т. пл. 264—266° (разл., из CH_3OH). 9,1 *г* **IIв** нагревают в течение ночи при ~ 100° с 70 *мл* конц. HCl и 30 *мл* воды и получают дихлоргидрат **IIг**, выход 92%, т. пл. 360° (из разб. HCl-ацетона); **IIг**, т. пл. 215—216° (из хлф.), 6-дихлорацетильное производное **IIг** получают при кипячении **IIг** с $Cl_2CHCOOCH_3$ в CH_3OH (1 час), т. пл. 215—217° (из хлф.). 2 *г* йодметилата **IIв** нагревают с 15 *мл* свежеперегнанной 25%-ной HJ (~100°, 20 час.) и получают йодгидрат йодметилата **IIг**, т. пл. 279—281° (из CH_3OH). 1,12 *г* **IIг** кипятят 30 час. с 30 *мл* CH_3J и 0,636 г Na_2CO_3 в 30 *мл* CH_3OH; выход дийодметилата **IIд** 2,2 *г*, т. пл. 276—278° (из CH_3OH). 1,55 *г* **IIг** и 0,84 *г* $BrCH_2CH_2CH_2Br$ нагревают 3 часа при 120° в 20 *мл* спирта, упаривают, остаток обрабатывают р-ром NaOH, основание после затвердевания растворяют в спирте, подкисляют разб. NaOH и выпаривают в вакууме, получают тетрахлоргидрат **Iа**, кристаллизующийся с 7 *мл* воды, т. разл. 265°, гигроскопичен, т. пл. дигидрата **Iа** 90—110°. Через р-р 1,5 *г* **IIг** и 1,5 *г* CH_3COONa в 50 *мл* горячей воды пропускают 1,25 часа $COCl_2$, подщелачивают NH_4OH и отделяют **Iб** (выход 0,93 *г*, т. разл. > 255° (из воды); дихлоргидрат, т. пл. > 360° (из сп.), гигроскопичен. 0,495 *г* 2-амино-4,6-дихлор-1,3,5-триазина прибавляют при 160° к р-ру 1,12 *г* **IIг** в 10 *мл* $C_6H_5NO_2$, выдерживают 45 мин. при 150—160° и после разбавления эфиром отфильтровывают дихлоргидрат **Iв**, выход 1,1 *г*, т. пл. 270—280° (из сп.). 20 *г* **IIе**, 20 *г* 4-$NO_2C_6H_4CH_2Cl$ и 200 *мл* безводн. спирта кипятят 6 час., прибавляют 400 *мл* воды, 100 *мл* 2 н. HCl, кипятят, извлекают нерастворимый остаток кипящей водой, подщелачивают вытяжки 2 н. NaOH и получают 15,75 *г* **IIж**, т. пл. 199° (разл.; из CH_3OH и затем из хлф., содержит 1,25 моля кристаллизационной воды); хлоргидрат, т. пл. 265—270° (разл., из водн. сп.); диацетильное производное, т. пл. 234—236° (из хлф.-бзл.). 2 *г* **IIж** восстанавливают над PtO_2 в CH_3OH при ~ 20° и обычном давлении и из упаренного фильтрата выделяют 1 *г* **IIз**, т. пл. 205—206° (из хлф.). 15,65 *г* диацетильного производного **IIж** восстанавливают, как указано для **IIж**, фильтрат упаривают, остаток извлекают этилацетатом и из вытяжек выделяют 10,1 *г* **IIи** (неочищ.), т. пл. 221° (из этилацетата). 4,5 *г* **IIи** и 2 *г* **IV** кипятят 18 час. с 80 *мл* спирта, содержащего 1 каплю конц. HCl, р-ритель отгоняют, остаток нагревают 1 час при ~100°, извлекают кипящим C_6H_6 (всего 500 *мл*) и бензольную вытяжку хроматографируют на Al_2O_3; получают 3,15 *г* неочищ. **IIк**, т. пл. 142—144° (из этилацетата-петр. эф.). 7 *г* **IIк** медленно прибавляют к 80 *мл* кипящего ДФ, нагревают 10 мин., разбавляют петр. эфиром и превращают выделившийся **Iг** в пикрат, т. пл. 160—162° (из CH_3OH). Неочищ. **Iг**, полученный из 7 *г* **IIк**, кипятят 15 мин. с 30 *мл* $POCl_3$, упаривают в вакууме, остаток извлекают горячей водой и водн. вытяжки подщелачивают 2 н. NaOH. Выделившийся **Iд** (3,5 *г*) переосаждают из спирта эфиром; пикрат, т. пл. 210° (разл.). При нагревании **Iд** с 2 н. HCl (100°, 1 час) атом Cl в положении 4 не затрагивается и образуется **Iе**, выделяющийся из сконцентрированного р-ра в виде дихлоргидрата, т. пл. > 360° (из 1 н. HCl). При нагревании 1,2 *г* **Iд** с 30 *мл* насыщ. спирт. р-ра NH_3 (120°, 7 час.) по упаривании выделяются 0,35 *г* в-ва с т. пл. 256° (из CH_3OH, моногидрат), являющегося, по-видимому, **Iж** и неизмененный **Iд**. Для получения **Iд** в р-р 4,45 *г* **Iд** в 25 *г* фенола при 185—195° пропускают 3 часа ток NH_3, к охлажд. р-ру приливают 20 *мл* конц. HCl и отгоняют с паром фенол; получают 2 *г* дихлоргидрата **Iз**, кристаллизующегося с 1 молем воды. 13 *г* *транс*-4,4′-диаминостильбена, 17 *мл* **IV** и 100 *мл* CH_3OH, содержащего 1 каплю конц. HCl, кипятят 2 часа и получают эфир замещ. кротоновой к-ты, выход 90%, т. пл. 184—185° (из CH_3OH). 39,1 *г* этого эфира медленно прибавляют к 200 *мл* кипящего ДФ, выдерживают 15 мин. и получают 33,05 *г* **Iи**. 23 *г* неочищ. **Iи** метилируют $(CH_3)_2SO_4$, как при синтезе **IIб**, и получают 8,8 *г* **Iк**, т. пл. 269—270° (из сп.), дихлоргидрат, т. пл. > 370° (из 1 н. HCl и из водн. сп.), ди-(метометилсульфат), т. пл. 270° (разл., из CH_3OH-эф.), 3 *г* **Iк** и 30 *г* CH_3COONH_4 нагревают 3 часа при 135—140°, растворяют в воде и прибавляют избыток конц. р-ра NaOH; выход **Iл** 2,1 *г*, т. пл. > 360° (из сп.), дихлоргидрат, т. пл. > 370° (из водн. сп.; кристаллизуется с 3,5 моля воды), ди-(метометилсульфат) гигроскопичен, т. пл. > 295° (из водн. сп.; кристаллизуется с 5 молями воды). 14,5 *г* неочищ. **Iи** кипятят 1 час с 100 *мл* $POCl_3$, упаривают в вакууме, остаток осторожно обрабатывают разб. р-ром $NaHCO_3$ до щел. р-ции и выделяют **Iм**, т. пл. 274—276° (разл. из хлф.). Для синтеза **Iн-т** **Iм** нагревают в запаянной трубке с ~ 10 молями соответствующего амина (CH_3NH_2 и $C_2H_5NH_2$ применяют в виде 33%-ного спирт. р-ра), реакционную смесь нагревают с разб. р-ром NaOH и отфильтровывают выделившееся основание. Для превращения в метометилсульфат основание кипятят с $(CH_3)_2SO_4$ в толуоле. Ниже указаны полученный **I**, продолжительность конденсации **Iм** с амином в час., т-ра, выход в %, т. пл. в °С, продолжительность кипячения основания с $(CH_3)_2SO_4$ в час., выход четвертичной соли в %, и ее т. пл. в °С: **н** 16, 150, 100, 340 (разл., из сп. 3, 3, 74, —; **о** 20, 150—160, 79, 320—325 [разл., из $HCON(CH_3)_2$], 9, 52, > 340 (из сп.); **п** 20, 185 (в присутствии Cu-бронзы), 74, 152—154 (из петр. эф.), 2, 64, —, дихлоргидрат, т. пл. 316—320° (разл., из сп.); **р** 20, 160 (в присутствии Cu-бронзы), 79, 224—226 (из

бзл.), 3, 78, —; **с** 7, 185, 80, 242 (из сп.), 3, 76, 150—152; **т** 20, 185, 71, > 240 (спекание; хлф.), —, —, —. Р-ры **Iн—т** в органич. р-рителях флуоресцируют. 4 *г* **Iм** и 10 *г* фенола кипятят 3 часа, подщелачивают р-ром NaOH и отделяют **Iу**, выход 68% (неочищ.), т. пл. 258—260° (из сп.). 3,45 *г* 2,3-ди-(*п*-аминофенил)-бутена-2 и 4,3 *г* **IV** кипятят 4,5 часа с 20 *мл* CH_3OH, содержащего 1 каплю конц. HCl и оставляют на ночь в рефрижераторе; выход эфира замещ. кротоновой к-ты 88%, т. пл. 138° (из CH_3OH). 5,9 *г* этого эфира прибавляют к 40 *мл* кипящего ДФ, кипятят 5 мин. и после охлаждения и разбавления C_6H_6 отфильтровывают **Iф**, выход колич. 4,65 *г* **Iф** кипятят 30 мин. с 30 *мл* $POCl_3$, упаривают в вакууме, остаток осторожно обрабатывают разб. р-ром NaOH, осадок извлекают C_6H_6, вытяжку упаривают, прибавляют спирт и выделяют 1,75 *г* **Iх**, т. пл. 232—234° (разл.). Р-р 1,75 *г* **Iх** в 15 *г* фенола нагревают до 190°, пропускают 5 час. ток сухого NH_3, фенол отгоняют с паром, подщелачивают р-ром NaOH и отфильтровывают **Iц**, выход 85%, т. разл. ~ 308° (из водн. сп. или из хлф.); ди-метометилсульфат, т. разл. > 350° (из водн. сп.). 0,78 *г* неочищ. **Iф** метилируют 0,55 *г* $(CH_3)_2SO_4$, как при синтезе **IIб**, и получают **Iч**. т. пл. 240—242° (разл., из водн. сп.; кристаллизуется с 0,33 моля воды). Г. Браз

60597. Синтезы в ряду азабензохинолизина. I. Синтез 1,2,3,6,7,12b-гексагидро-4H-1,3-диоксоло-(j)-пиридазо-(3,2-a)-изохинолина. Сугасава, Коно (Synthesis in the azabenzoquinolizine group. I. A. synthesis of 1,2,3,6,7,12b-hexahydro-4H-1,3-dioxolo (j) pyridazo (3,2-a) isoquinoline. Sugasawa Shigehiko, Kohno Kimihiko), Pharmac. Bull., 1956, 4, № 6, 477—479 (англ.)

Для фармакологич. исследований циклизацией 2- (3′,4′- метилендиоксифенетил)- гексагидропиридазинона-3 (I) с последующим восстановлением синтезировано соединение (II). 3,2 *г* свежеполученного гомопипероналя в 30 *мл* безводн. спирта смешивают с 1,5 *г* $CH_3CONHNH_2$, для завершения р-ции кипятят несколько минут и по охлаждении отделяют 1-ацетил-2-(3′,4′-метилендиоксифенетилиден)-гидразин (III) выход почти колич. (неочищ.), т. пл. 135° (из ~60%-ного сп.). К 4 *г* **III** в 100 *мл* безводн. спирта прибавляют 2 *г* CH_3COOH и гидрируют над 0,3 *г* PtO_2. После обычной обработки получают сироп, который растворяют в воде, подщелачивают и извлекают эфиром. Из эфирной вытяжки выделяют в виде бесцветного масла 1- ацетил- 2- (3′,4′- метилендиоксифенетил)- гидразин (**IV**); хлоргидрат, т. пл. 165° (из безводн. сп.-ацетона). 5 *г* **IV** нагревают 40 мин. с 20 *мл* 20%-ной HCl при ~100°, подщелачивают и извлекают эфиром 3,4-метилендиоксифенетилгидразин (**V**), выход 48%, т. кип. 175°/6 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 145° (из сп.). Смешивают эквимолекулярные кол-ва **V** и $OCHCH_2CH_2COOC_2H_5$, для завершения р-ции нагревают 2 часа при 100°, отгоняют воду и спирт в вакууме, остаток смешивают с небольшим кол-вом спирта, оставляют в рефрижераторе и отфильтровывают 4,5-дигидро-2,(3′,4′-метилендиоксифенетил)-пиридазинон-3 (**VI**), выход 50%, т. пл. 104° (из 60%-ного и затем из 30%-ного сп.). **VI** гидрируют в спирте, подкисленном CH_3COOH, над PtO_2 и получают **I**, выход 70%, т. пл. 98,5° (из лигр.); хлоргидрат, т. пл. 195°. 2 *г* **I** в 20 *мл* C_6H_6 осторожно кипятят 1,5 часа с $POCl_3$, по охлаждении декантируют бензольный слой, остаток промывают петр. эфиром, извлекают ~2%-ной HCl, вытяжку фильтруют и прибавляют KJ. Выделившееся в-во, являющееся, по-видимому, йодгидратом йодистого 1,2,3,4,6,7-гексагидро-1,3-диоксоло-(j)-пиридазо-(3,2-a)-изохинолиния (**VII**), закристаллизовать не удалось, выход 34%. 1 *г* неочищ. **VII** в 40 *мл* CH_3OH восстанавливают действием $NaBH_4$ (1 *г*), подкисляют разб. HCl, фильтруют, подщелачивают и извлекают эфиром **II**, который превращают затем в хлоргидрат; выход хлоргидрата в пересчете на **I** 20%, т. пл. 253° (из CH_3OH-ацетона). Г. Браз

60598. Синтез *x*-хлор-1-азаантрахинона из 9-хлор-1-азаантрацена путем хлорирования и окисления. Йокотэ, Судзуки (9-クロル-1-アザアントラセンの鹽素化，ついで酸化による *x*-クロル-1-アザアントラキノンの合成．横手正夫，鈴木成知)， 工業化學雜誌, Котё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 678—680 (японск.)

Из 9-хлор-1-азаантрацена в нитробензоле действием Cl_2 (газа), получают 9,10-*x*-трихлор-1-азаантрацен (I), т. пл. 234—235,5° (из сп., лед. CH_3COOH и $C_6H_4Cl_2$). **I** в кипящей лед. CH_3COOH окисляют (1 час) CrO_3, получают *x*-хлор-1-азаантрахинон (**II**), т. пл. 234—235,5° (из сп., CH_3COOH и бзл.). При кипячении 15 час. 0,458 *г* **II**, 0,675 *г* 1-аминоантрахинона, 0,69 *г* $CuCl_2$, 0,798 *г* K_2CO_3 и 9 *г* $C_6H_5NO_2$ получают черный краситель. Спектр очищ. возгонкой в вакууме красителя показывает максимум при 4800 A и сходен со спектром индантрена оранжевого 6RTK, имеющего максимум при 4900 A, что дает основание предположить наличие в **II** Cl в β-положении.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 16, 11304. Katsuya Inouye

60599. О производных фенилбутазона. Сообщение I. Производные с гидроксильными группами в бензольных ядрах. Пфистер, Хефлигер. Сообщение II. Производные с одной гидроксильной группой в боковой цепи, находящейся в положении 4. Денс, Хефлигер, Гудуин. Сообщение III. Строение продукта восстановления γ-кетофенилбутазона. Жиро, Деллей, Хефлигер (Über Derivate des Phenylbutazons. I. In den Benzolkernen hydroxylierte Derivate. Pfister R., Häfliger F. II. Derivate mit einer Hydroxylgruppe in der 4-ständigen Seitenkette. Denss R., Häfliger F., Goodwin Sidney. III. Die Struktur der Reduktonsprodukte des γ-Keto-phenylbutazons. Girod E., Delley R., Häfliger F.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 2, 395—401, 402—407, 408—428 (нем.)

I. Для биологич. изучения в качестве метаболитов синтезированы 4 производных фенилбутазона (1,2-дифенил-3,5-диоксо-4-*н*-бутилпиразолидин) (I) с одной или двумя НО-группами в фенильном ядре. Найдено, что *п*-окси-I (**Iа**) является одним из метаболитов **I** и что он идентичен «метаболиту I», описанному ранее (см. РЖХимБх, 1956, 8279). К р-ру C_2H_5ONa (из 23 *г* Na и 460 *мл* абс. спирта) прибавляют при 60° 198 *г* *п*-оксиазобензола (II), а затем по каплям 116 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$ при 60—70°, кипятят 2 часа, получают *п*-бензил-II (**IIа**), выход 90%, т. пл. 114—116° (из сп.). 302 *г* **II**, 360 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 6,2 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают при 95° 2 часа, выливают на лед и получают *п*-ацет-II (**IIб**), выход 86%, т. пл. 87—89° (из CH_3OH). Аналогично **IIа** получают *м*-бензилоксиазобензол (**IIв**), выход 94%, т. пл. 64—66° (из сп.). **IIв** можно также получить: 1) из 18,5 *г* $C_6H_5NO_2$, 29 *г* *м*-бензилоксианилина и 30 *г* NaOH при 180—185° 30 мин. с выходом 32%; 2) из $C_6H_5NH_2$ и *м*-бензилоксинитробензола (**III**) с выходом 71% (неочищ.). Аналогично из $C_6H_5NH_2$ и *о*-**III** получают *о*-бензилоксиазобензол (**IIг**), выход 17%, т. кип. 160—170°/0,01 *мм*, т. пл. 74—75° (из CH_3OH). 205 *г* **III** в р-ре CH_3ONa (из 6 *г* Na и 750 *мл* CH_3OH) кипятят 5 час., получают *м,м′*-дибензилоксиазоксибензол (**IV**), выход 65%, т. пл.

97—99° (из сп.). К р-ру 120 *г* NaOH в 2 *л* $C_2H_5OCH_2$-CH_2OH и 20 *мл* воды прибавляют 288 *г* **IIа**, а затем 300 *г* Zn-пыли (95°, 3 часа, N_2), выделяют *п*-бензилоксигидразобензол (**V**), выход 80%, т. пл. 100—103° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из **IIв** получают *м*-**V**, масло, выход 61%; из **IIг** получают *о*-**V**, выход 56%, т. пл. 66° (из сп.); из **IV** получают *м,м'*-ди-**V**, выход 70%, т. пл. 107—108° (из лигр.). Р-р 417 *г* **IIб** в 4,17 *л* этилацетата (**VI**) гидрируют с 4,17 *г* ~ 5%-ного Pd/C при ~20° 4 часа, получают *п*-ацетоксигидразобензол (**VII**), выход 79%, т. пл. 115—117° (из 80%-ного CH_3OH). К р-ру C_2H_5ONa (из 100 *г* Na и 2 *л* абс. спирта) прибавляют 950 *г* диэтилового эфира бутилмалоновой к-ты, 1160 *г* **V** и 1 *л* безводн. ксилола, перемешивают при 110—120° (т-ра бани) 12 час., выливают в 5 *л* ледяной воды, водн. слой извлекают $CHCl_3$ и подкисляют, получают *п*-бензилокси-**I** (**Iб**), выход 62%, т. пл. 132—133° (из сп.). Аналогично получают следующие замещ. **I** (перечисляются исходные в-ва, заместитель у **I**, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): *м*-**V**, *м*-бензилокси, 56, 120—121, CH_3OH; *о*-**V**, *о*-бензилокси, 43,87, CH_3OH; *м,м'*-ди-**V**, *м,м'*-дибензилокси (**Iв**) (частично выделяется трудно растворимая Na-соль, которую обрабатывают 2 н. HCl и **VI**), 60, 102—103, сп. К р-ру 5,8 *мл* абс. пиридина, 58 *мл* абс. $CHCl_3$ и 6, 5 *г* дихлорангидрида *н*-бутилмалоновой к-ты прибавляют р-р 8 *г* **VII** в 32 *мл* абс. $CHCl_3$ при 0—5°, через 12 час. (~20°), выделяют *п*-ацетокси-**I** (**Iг**), выход 50%, т. пл. 135—137° (из CH_3OH). 8,29 *г* **Iб** в 80 *мл* 1 н. NaOH и 160 *мл* спирта, гидрируют с 4 *г* скелетного Ni при ~20° 6 час., фильтрат упаривают в вакууме, прибавляют 80 *мл* воды, пропускают CO_2 (фенолфталеин), извлекают эфиром и подкисляют HCl, выделяют **Iа**, выход 70%, т. пл. 124—130° (из бзл.-эф.-петр. эф.); при более высокой т-ре получают еще побочный продукт-дианилид моно-*п*-окси-*н*-бутилмалоновой к-ты с т. пл. 196—198° (из **VI**). Аналогично из *м*-**Iб** получают *м*-окси-**I**, выход 76%, т. пл. 137—140° (из CH_3OH-эф.-петр. эф.); из *о*-**Iб** получают *о*-окси-**I**, масло, выход 85%, из **Iв VI** (16 час.) получают *м,м'*-диокси-**I**, выход 80%, т. пл. 189—192° (из 80%-ного CH_3OH). 146 *г* **Iг** в 600 *мл* 2 н. NaOH перемешивают при 50° 1 час, выделяют **Iа**, выход 70%.

II. Описан синтез трех производных **I** с HO-группой в бутильной боковой цепи. Найдено, что *l*-γ-окси-**I** (**Iд**) является одним из метаболитов **I** и установлено, что **Iд** идентичен «метаболиту **II**», описанному ранее (см. РЖХимБх, 1956, 8279). К 115 *г* 4-хлорбутанола прибавляют 89 *г* дигидропирана (**VIII**) при 0—10°, а затем 0,5 *мл* конц. HCl, перемешивают (~20°, 12 час.) выделяют 90 *г* 2-(δ-хлорбутокси)-тетрагидропирана, т. кип. 116—117,5°/15 *мм*. 38,5 *г* последнего 32 *г* диэтилового эфира малоновой к-ты, 11 *г* CH_3ONa, 0,1 *г* NaJ в 60 *мл* абс. спирта кипятят 15 час., выливают в смесь 100 *мл* 2 н. H_2SO_4 и 150 *г* льда, экстрагируют эфиром, выделяют 27 *г* диэтилового эфира δ-оксибутилмалоновой к-ты, т. кип. 113,5—114,5°/0,02 *мм*, из которого (23,2 *г*) и 8,4 *г* **VIII** + + 3 капли конц. через 12 час. выделяют 27 *г* диэтилового эфира δ-(2-тетрагидропиранил)-оксибутилмалоновой к-ты, т. кип. 121—123°/0,03 *мм*. 25 *г* эфира, 14,9 *г* гидразобензола (**IX**), 4,5 *г* CH_3ONa в 15 *мл* C_6H_6 кипятят 12 час., выделяют 18 *г* δ-тетрагидропиранилокси-**I** (**Iе**), т. пл. 123—124° (из сп.). 50 *г* **Iе** в 2,3 *л* спирта и 200 *мл* 2 н. H_2SO_4 (~20°, 7 час.) дают при добавлении 4 *л* воды 26 *г* δ-окси-**I**, т. пл. 104—105°, и вторично 114—115° (из сп.-воды). Аналогично **Iе** из 274 *г* диэтилового эфира γ-этилендиоксибутилмалоновой к-ты получают 212 *г* γ-этилендиокси-**I** (**Iж**), т. пл. 165—167° (из сп.). К 100 *г* сырого **Iж** в 2 *л* ацетона прибавляют 1 *г* *п*-толуолсульфокислоты, кипятят 18 час., выделяют 73 *г* γ-кето-**I** (**Iз**), т. пл. 115,5—116° (другая модификация т. пл. 126—128,5; из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон **Iз**, т. пл. 189—190° (из сп.). Р-р 50 *г* **Iз** в 1 *л* спирта и 500 *мл* 1 н. NaOH гидрируют с 50 *г* скелетного Ni при ~ 20°, к фильтрату прибавляют 1200 *мл* 2 н. HCl и через 48 час., получают 42 *г* α-формы δ-капролактон-α-карбокси-N,N'-дифенилгидразида (**X**), при перекристаллизации которого из ацетона получают β-форму с т. пл. 164—166°. 18,22 *г* **X** в 200 *мл* 1 н. NaOH и 30 *мл* спирта встряхивают при 40° 15 мин., прибавляют 150 *мл* 2 н. HCl, получают **Iд**, т. пл. 91—92°. При перекристаллизации из спирта **Iд** превращается в **X**. Р-р 50 *г* **Iз** в 2 *л* CH_3OH и 171 *мл* 1 н. NaOH смешивают с 250 *мл* 10%-ного р-ра $NaBH_4$ в CH_3OH, через 24 часа фильтруют, подкисляют 2,5 *л* 2 н. HCl, получают 18,79 *г* **X**. 54,8 *г* диэтилового эфира γ-этилендиоксималоновой к-ты, 85 *г* **V** и 10,8 *г* CH_3ONa в 20 *мл* абс. ксилола кипятят 8 час., выделяют 47 *г* *п*-бензилокси-γ-этилендиокси-**I**, т. пл. 140,5—141,5° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично **Iз** из 23,6 *г*, **Iж** получают 18,32 *г* *п*-бензилокси-γ-кето-**I** (**Iи**), т. пл. 133,5—134,5° (из сп.). 30 *г* **Iи** в 600 *мл* спирта и 300 *мл* 1 н. NaOH гидрируют с 30 *г* скелетного Ni при ~ 20°, выделяют 17,08 *г*, *п*,γ-диокси-**I**, т. пл. 180—182°.

III. На основании УФ- и ИК-спектров, а также величин р*K* ряда производных пиразолидин-3,5-диона доказано строение **Iд**, как 1,2-дифенил-4(γ-окси-*н*-бутил)-пиразолидиндиона-3,5. Показано, что превращение **Iд** в **X** и обратно можно рассматривать как частный случай известного превращения аминоалкиловых эфиров в оксиалкиламиды RNH—R'—O—COR'' ⇄ HO—R'—N(R)COR''. Р-р 8 *г* NaOH и 50,2 *г* малонил-**IX** (**IXа**) в 150 *мл* воды смешивают с 11 *мл* окиси этилена при 0—5°, выдерживают 4 часа и затем при ~ 20° 12 час., встряхивают с $CHCl_3$, подкисляют 6 н. HCl с **VI** при 0—5°. Р-р в **VI** экстрагируют р-ром $KHCO_3$, подкисляют, выделяют кристаллы с т. пл. 100—170°, кипятят их с 100 *мл* CH_3OH 5 мин., удаляют **IXа**. Фильтрат упаривают, получают γ-бутиролактон-α-карбокси-N,N'-дифенилгидразид (**XI**), выход 28%, т. пл. 108—120°. После перекристаллизации из CH_3OH и ацетона-эфира получают в-во с т. пл. 135—145°. В-во, полученное по аналогичному методу с т. пл. 100—110°, растворяют в р-ре NaOH, подкисляют 1 н. HCl, получают 1,2-дифенил-3,5-диоксо-4-(β-оксиэтил)-пиразолидин, т. пл. 120—128°; через несколько дней из маточного р-ра выделяется **XI**, т. пл. 140—143°. 19,4 *г* **XI** (т. пл. 108—120°), 97 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 9,7 *г* безводн. CH_3COONa нагревают (150—160° 1 час.), прибавляют воду при 50—60°, выдерживают 2 часа, выделяют 1,2-дифенил-3,5-диоксо-4(β-ацетоксиэтил)-пиразолидин, выход 48%, т. пл. 103—104° (из CH_3OH). 3,6 *г* салицилиден-**IXа** в 100 *мл* **VI** в присутствии 1 *мл* лед. CH_3COOH и Pt (из 0,2 PtO_2) гидрируют при ~ 20°, выделяют 1,2-дифенил-3,5-диоксо-4-(*о*-оксибензил)-пиразолидин, выход 70%, т. пл. 173—175°. Р-р 14,7 *г* **IX** и 16 *мл* безводн. пиридина в 200 *мл* $CHCl_3$ смешивают с 20,6 *г* монохлорангидрида этилового эфира бутилмалоновой к-ты (т. кип. 97—98°/11 *мм*) в 60 *мл* абс. $CHCl_3$, выдерживают при 25° 5 час., выделяют 33 *г* продукта, который содержит ~ 50% гидразида этилового эфира N,N'-дифенил-*н*-бутилмалоновой к-ты (**XII**), который гидрируют в **VI** со скелетным Ni при ~ 20°, выделяют масло, содержащее ~ 68% **XII**. 8,5 *г* дикетодибутилдикарбоэтоксициклобутана, 9,25 *г* **IX** и 130 *мг* Na в 50 *мл* абс. толуола кипятят 5 мин., выделяют продукт, содержащий ~ 84% **XII**.

Ю. Розанова

60600. Исследование в области производных имидазола. XVI. Об основности изомерных 4- и 6-амино-3-метилбензимидазолов. Эфрос Л. С., Ионин Б. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 406—411

С целью освещения причины, по которой введение NH_2-группы в положение 4 бензимидазола (I) почти не увеличивает константу основности (КО) **I**, в отличие от NH_2-группы в положении 6, которая увеличивает ее в 20 раз (см. сообщение XV, РЖХим, 1957, 57528), были синтезированы 4-амино-3-метил-**I** (**II**) и 6-амино-3-метил-**I** (**III**), а также 4-амино-2,3-диметил-**I** (**IV**) и 6-амино-2,3-диметил-**I** (**V**). В **II** и **IV** устранена возможность образования водородной связи (3,4), которая могла бы служить для 4-амино-**I** вероятной причиной отсутствия влияния NH_2-группы на КО **I**. Определение р*K* гидролиза синтезированных в-в (титрование со стеклянным электродом на ламповом потенциометре ЛП-5) показало, что **II** и **IV** тоже почти не отличаются по КО от 3-метил-**I** (**VI**), тогда как основность **III** и **V**, хотя и превышает основность **VI** (в котором Δ имидазольного кольца закреплена в положении 1,2), но только в 4—6 раз. На этом основании высказано предположение, что главной таутомерной формой для **I** является форма с Δ в положении 2,3, а отсутствие влияния NH_2-группы в положении 4 объясняется нарушением сопряжения между ней и N имидазольного кольца. Восстановлением 6 *г* 2,6-динитро-N-метиланилина (24 *г* Sn, 60 *мл* конц. HCl, последующее электролитич. осаждение Sn) получают 2 *г* дихлоргидрата 2,6-диамино-N-метиланилина (**VII**). Его кипятят 3 часа с 15 *мл* HCOOH (перегнанной над B_2O_3), отгоняют HCOOH, остаток обрабатывают 50 *мл* воды и NH_4OH, получают 2,5 *г* 3-метил-4-формиламино-**I** (**VIII**), т. пл. 150° (из воды). Кипячением 1,65 *г* **VIII** с 10 *мл* 10%-ной HCl (1 час) получают дихлоргидрат **II**, выход 1,5 *г*, т. пл. 284—285°; **II**, т. пл. 167—168° (из C_6H_5Cl). Аналогично **VIII** получают 2,3-диметил-4-ацетиламино-**I** из 2 *г* **VII** с 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 8 час.), выход 2 *г*, т. пл. 199,5°. Его превращают в дихлоргидрат **IV** нагреванием с 10%-ной HCl, т. пл. 302°; **IV**, т. пл. 150—151° (из ацетона осаждают эф.). Дихлоргидрат **V** получают восстановлением 1 *г* хлоргидрата 2,3-диметил-6-нитро-**I** (2,5 *г* Sn, 10 *мл* конц. HCl), выход 0,3 *г*, т. пл. 301° (из водн. сп. осаждают эф.).

Е. Головчинская

60601. Новая молекулярная перегруппировка. II. Подтверждение строения веществ и расширение сферы применения. Мак-Кей, Хаттон, Брон (A new molecular rearrangement. II. Confirmation of structures and extension of the rearrangement reaction. McKay A. F., Hatton W. G., Braun R. O.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6144—6147 (англ.)

Вопреки ранее описанному (см. предыдущее сообщение РЖХим, 1957, 4231), перегруппировка 1-(β-оксиэтил)-2-нитриминоимидазолидина в присутствии $SOCl_2$ приводит к хлоргидрату 1-(β-аминоэтил)-3-нитро-2-имидазолидона (**I**); последний перегруппировывается в 1-(β-нитраминоэтил)-2-имидазолидон (**II**). Синтез **II** осуществлен также, исходя из 1-нитро-2,3,5,6-тетрагидро-1-имидаз-(1,2-а)-имидазола (**III**), полученного нитрованием 2,3,5,6-тетрагидро-1-имидаз-(1,2-а)-имидазола (**IV**), и из 1-(β-хлорэтил)-2-нитриминоимидазолидина (**V**). Строение **II** подтверждено превращением его в 1-(β-хлорэтил)-2-имидазолидон (**VI**), синтезированный из известного 1-(β-оксиэтил)-2-имидазолидона (**VII**). Установлено превращение **III** в нитрат **I** в кислом р-ре. 1-(β-аминоэтил)-имидазолидин-2-тион (**VIII**) окислен в 1-(β-аминоэтил)-2-имидазолидон (**IX**) и последний превращен в **I**. Взаимодействие **V** с бензиламином (**X**) приводит к хлоргидрату 1(-β-нитраминоэтил)-2-бензиламино-2-имидазолина (**XI**), переведенному в хлоргидрат 1-(β-хлорэтил)-2-бензиламино-2-имидазолина (**XII**), синтезированному также из известного 1-(β-оксиэтил)-2-бензиламино-2-имидазолина. Под действием KCN **V** легко перегруппировывается в **II**. Предположено, что промежуточное в-во при перегруппировке нитрата **I** и **V** в **II** имеет строение (**XIII**). **V** получают (см. сообщение I) с выходом 49%, т. пл. 143,5°. 0,01 моля **V** и 0,011 моля **X** кипятят в 20 *мл* воды 3 часа, воду удаляют в вакууме, выход неочищ. хлоргидрата **XI** 3,19 *г*, т. пл. 150,5—151,5° (из сп.-ацетона, 1 : 7); пикрат, т. пл. 151,5—152,5° (из воды). 0,33 ммоля хлоргидрата **XI** в 1 *мл* конц. HCl оставляют на 30 час., упаривают в вакууме досуха, выход неочищ. хлоргидрата **XII** 99 *мг*; пикрат, т. пл. 137,5—138°. Йодистый 2-метилмеркапто-2-имидазолиний (**XIV**) получают из этилентиомочевины (Aspinall, Bianco, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 602), выход 88%, т. пл. 141°. 3,27 моля **XIV** и 3,5 моля моноэтаноламина в 3,5 *л* $CHCl_3$ кипятят 4 часа и получают йодистый 2-(β-оксиэтиламино)-2-имидазолиний (**XV**), выход 94,5%, т. пл. 100—102°. Р-р 3,46 моля **XV** в 18 *л* воды пропускают через колонку с амберлитом IRA-400, промывают 100 *л* воды, элюат упаривают до 3 *л*, подкисляют HCl до pH 1 и упаривают в вакууме досуха, выход хлористого 2-(β-оксиэтиламино)-2-имидазолиния (**XVI**) 100%. 1 моль **XVI** и 1,37 моля $SOCl_2$ в 800 *мл* $CHCl_3$ кипятят 5,5 часа, избыток $SOCl_2$ и $CHCl_3$ удаляют в вакууме, выход хлористого 2-(β-хлорэтиламино)-2-имидазолиния (**XVII**) 100%; пикрат, т. пл. 161—162°. К кипящему р-ру 0,5 моля **XVII** в 225 *мл* абс. спирта добавляют, поддерживая слабую щелочность р-ра, 1,18 моля KOH в 660 *мл* абс. спирта, кипятят 5 час., фильтрат упаривают досуха, из остатка кипящим ацетоном извлекают **IV**, выход 66%, т. пл. 158,5—159,5° (из ацетона); пикрат, т. пл. 219,5—220°. 0,018 моля **IV** добавляют (2—8°, 15 мин.) к смеси по 0,35 моля HNO_3 (*d* 1,5) и $(CH_3CO)_2O$, перемешивают 1 час при 20° и выливают в 500 *мл* охлажд. абс. эфира, выход **III** 91%, т. пл. 148,5—150° (разл.; из сп.); при выливании реакционной смеси в воду вместо эфира, с последующим упариванием в вакууме выделяют нитрат **I**, выход 45,2%, т. пл. 160°; пикрат, т. пл. 197—198°. 0,028 моля **III** растворяют в 20 *мл* 20%-ного NaOH при 90°, охлаждают до 40°, добавляют 3 н. HCl до pH 1, выход **II** 75,4%, т. пл. 179—180°; 1 *г* нитрата **I** кипятят в 20 *мл* *н*-C_8H_7OH 15 час., упаривая р-р, получают **II**, выход 58%; **V** и KCN (по 0,005 моля) кипятят в 25 *мл* воды 1 час, через ~ 12 час. выделяют **II**, выход 89,5%. 2,8 *г* **II** в 10 *мл* конц. HCl оставляют на 16 час., упаривают в вакууме досуха, добавляя 5%-ный водн. NaOH, доводят pH до 7,8, извлекают эфиром (25 × 15 *мл*), выход **VI** 80%, т. пл. 86—87° (из CCl_4). 0,11 моля **VII** (т. пл. 58—59°) и 0,15 моля $SOCl_2$ кипятят в 25 *мл* $CHCl_3$ 4,5 часа, выход неочищ. **VI** 100%. **VIII** получают (Hurwitz, Auten, пат. США 2613211) с выходом 34%, т. пл. 110—110,5°. К 0,04 моля **VIII** в 30 *мл* 28%-ного NH_4OH добавляют (3—10°, 27 мин.) 0,176 моля 30%-ной H_2O_2, перемешивают 2 часа при той же т-ре, удаляют NH_3 отгонкой в вакууме, поддерживая периодич. добавлением постоянный объем жидкости, р-р пропускают через колонку с амберлитом IRA-400, вымывают 1 *л* воды, элюат (pH 11—12) упаривают в вакууме, выход **IX** 87%, с α-нафтилизоцианатом дает производное, т. пл. 187—188° (из сп.-петр. эф.). Обрабатывая 0,82 *г* **IX** в 5 *мл* воды 5 *мл* 3 н. HCl и упаривая в вакууме, получают 1,03 *г* **IX**·HCl, суспензию последнего в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нитруют смесью 7,6 *г* HNO_3 (*d* 1,5) + 6,9 *г* $(CH_3CO)_2O$ (5—10°, 20 мин.), выдерживают 1 час при 15°, вы-

вают в 200 *мл* холодного абс. эфира и выделяют нитрат **I**, выход 70%. С. Гурвич

60602. Исследование механизма реакции аминометилирования. V. Сульфиновые кислоты в реакции аминоалкилирования. Хельман, Опиц (Beiträge zum Mechanismus der Aminomethylierungsreaktion. V. Sulfinsäuren in der Aminoalkylierungsreaktion. Hellmann Heinrich, Opitz Günter), Chem. Ber., 1957, 90, № 1, 8—14 (нем.)

Дальнейшее исследование р-ции Манниха (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 19209) показало, что из *n*-R-$C_6H_4SO_2H$ (**Ia** R = H, **б** R = CH_3), CH_2O и аминов могут быть получены соединения типа (*n*-$RC_6H_4SO_2$-$CH_2)_2NX$, где X = алкил или H, и *n*-$RC_6H_4SO_2CH_2NXX'$ (**II**), где X = арил, X′ = алкил или H, но не *n*-RC_6H_4-$SO_2CH_2NX_2$, где X = алкил. Неустойчивость последних обусловлена сильной оттяжкой электронной пары с атома N вследствие индуктивного эффекта SO_2-группы. Замена электроноотталкивающей алкильной группы на электронопритягивающую арильную группу делает соединения типа **II** относительно более устойчивыми. Так из **Ia** и **Iб** в присутствии CH_2O с пиперазином (**III**) получены 1,4-*бис*-(бензолсульфонилметил)-**III** (**IV**) и 1,4-*бис*-(*n*-толуолсульфонилметил)-**III** (**V**), а с 1-карбэтокси-**III** (**VI**) и 1-*n*-нитрофенил-**III** (**VII**) получены 1-карбэтокси-4-(бензолсульфонилметил)-**III** (**VIII**), 1-карбэтокси-4-(*n*-толуолсульфонилметил)-**III** (**IX**), 1-*n*-нитрофенил-4-(бензолсульфонилметил)-**III** (**X**) и 1-*n*-нитрофенил-4-(*n*-толуолсульфонилметил)-**III** (**XI**) соответственно. **VIII** и **IX** мало устойчивы и в водн. р-ре на холоду легко гидролизуются с образованием CH_2O и соответствующих солей **Ia** и **Iб** с **VI**. С 1-метил-**III** (**XII**) осуществить эту р-цию не удалось, тогда как с антипирином как кислой компонентой **XII** гладко образует 1-метил-4-(антипирил-(4)-метил)-**III** (**XIII**). Диметиловый эфир формаминомалоновой к-ты (**XIV**) с **VI** и **VII** дает 1-карбэтокси-4-(β,β-*бис*-карбометокси-β-формаминоэтил)-**III** (**XV**) и 1-*n*-нитрофенил-4-(β,β-*бис*-карбометокси-β-формаминоэтил)-**III** (**XVI**) соответственно. Из **Ia** с бензидином (**XVII**) и *о*-фенилендиамином (**XVIII**) соответственно получены N,N′-*бис*-(бензолсульфонилметил)-**XVII** (**XIX**) и N,N′-*бис*-(бензолсульфонилметил)-**XVIII** (**XX**). 0,04 моля **Ia** в 5 *мл* CH_3OH при охлаждении прибавляют к 0,02 моля **III** и 0,04 моля CH_2O (здесь и далее 36%-ного), оставляют на 1 час при 0°, получают **IV**, выход 59%, т. пл. 172—173° (из CH_3OH). Аналогично получают **V**, выход 48,6%, т. пл. 191,5° (разл.; из CH_3OH). 0,02 моля антипирина в 12,5 *мл* 2 н. HCl прибавляют по каплям при ≃ 20° к полученной при охлаждении смеси из 0,02 моля CH_2O и 0,02 моля **XII**, перемешивают 2,5 часа, прибавляют 7,5 *мл* 2 н. HCl, перемешивают 3 часа, через 12 час. экстрагируют $CHCl_3$, подщелачивают конц. р-ром NaOH, экстрагируют $CHCl_3$, упаривают в вакууме, остаток кипятят с петр. эфиром, получают **XIII**, выход 67,7%, т. пл. 110,5° (переосаждением и из петр. эф.). 0,01 моля **VI** в 5 *мл* спирта смешивают при охлаждении с 0,01 моля CH_2O и прибавляют при ≃20° к 0,01 моля **Ia** в 10 *мл* спирта, при pH 4—5 оставляют на 3 дня при 0°, получают **VIII**, выход 42,0%, т. пл. 102—103° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из **Iб** получают **IX**, выход 32,5%, т. пл. 100—101°. 1,04 *г* **VII** в 50 *мл* CH_3OH при 40° смешивают с 0,38 *мл* CH_2O, прибавляют к 0,71 *г* **Ia** в 5 *мл* CH_3OH, оставляют на 3 дня, получают **X**, выход 55,5%, т. пл. 158—159° (разл.; из бзл.-петр. эф.). Аналогично получают **XI**, выход 77%, т. пл. 178° (разл.). 0,87 *г* **XIV** смешивают с 0,79 *г* **VI** и 0,38 *мл* CH_2O, оставляют на 3 дня, получают **XV**, выход 58,1%, т. пл. 93—94° (из петр. эф.). 0,875 *г* **XIV** в 1,5 *мл* 2 н. HCl и 5 *мл* CH_3OH прибавляют при ≃ 20° к приготовленной при 50° смеси из 1,04 *г* **VII**, 45 *мл* CH_3OH и 0,38 *мл* CH_2O, оставляют на 12 час., смешивают с $NaHCO_3$, упаривают в вакууме, подщелачивают при охлаждении 2 н. Na_2CO_3, экстрагируют $CHCl_3$ **XVI**, выход 86,3%, т. пл. 176—177° (разл.; переосаждением и из бзл.). 1,84 *г* **XVII** в 10 *мл* CH_3OH смешивают при охлаждении с 1,5 *мл* CH_2O и прибавляют к 2,84 *г* **Ia** в 10 *мл* CH_3OH, оставляют при 0°, получают **XIX**, выход 77,1%, т. пл. 163—164°. Аналогично получают **XX**, выход 24%, т. пл. 154° (из CH_3OH). Для сравнения получены в абс. спирте или смеси спирта с эфиром ранее не описанные соли: **Ia** с пиперидином, т. пл. 55—58°, с **XII**, т. пл. 120°, с **VII**, т. пл. 184—185° с **XVIII**, т. пл. 146—148°; **Iб** с **VII**, т. пл. 220° (разл.), и с **VI**, т. пл. 102—103°. М. Линькова

60603. Полиазанафталины. Часть IV. Дальнейшие производные 1,3,5- и 1,3,8-триазанафталина. Окс, Райдон (Polyazanaphthalenes. Part IV. Further derivatives of 1 : 3 : 5- and 1 : 3 : 8-triazanaphthalene. Oakes V., Rydon H. N.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4433—4438 (англ.)

Получены аналоги птероиновой к-ты, содержащие 1,3,5-триазанафталиновую систему (**Ia** R = H, **б** R = OH), которые при испытании (*Streptococcus faecalis*) не показали антифолиевой активности. Сделаны расчеты энергии активации, объясняющие большую реакционную способность $Cl_{(4)}$-атома в 2,4-дихлорпроизводных хиназолина, 1,3,5-триазанафталина и 1,3,8-триазанафталина. 20 *г* 8-окси-2-метилхинолина в 50 *мл* CCl_4 при ~ 0° прибавляют по каплям к 100 *мл* дымящей HNO_3; размешивают 30 мин. и упаривают

HO, N, R, N, N, CH_2, NHC_6H_4COOH-*n* I

при ~100° до 50 *мл*; добавляют 300 *мл* воды, фильтруют, и р-р выпаривают досуха, получают 6-метилхинолиновую к-ту (**II**), выход 44%, т. пл. 164° (из сп.). Нагревают (~ 100°, 4 часа) 4 *г* **II**, 10 *г* спирта и 10 *г* H_2SO_4, выделенный эфир **II** суспендируют в 40 *мл* NH_4OH (*d* 0,880), пропуская 5 час. NH_3; получают диамид **II**, выход 46%, т. пл. 210° (из воды), при 210—215° переходит в 6-метилхинолинимид (**III**), выход 99,5%, т. пл. 244° (из этилацетата). Непостоянный выход **III** получают при кипячении **II** с $(CH_3CO)_2O$. Водн. р-р NaOBr (из 5,6 *мл* Br_2 и 120 *мл* 2 н. NaOH при 0°) прибавляют (0°) к р-ру 16 *г* **III** в 300 *мл* 2 н. NaOH и оставляют на 1 час при ~ 20° и еще на 1 час при 80°; охлаждают, устанавливают pH 5 50%-ной H_2SO_4 и оставляют на 24 часа при 2°; из фильтрата осаждают 3-амино-6-метилпиколиновую к-ту (**IV**) в виде Cu-соли, из которой получают **IV**, выход 50%, т. пл. 205° (из сп.); при нагревании **IV** (230°, 10 мин. и 270°, 20 мин.) образуется 5-амино-2-пиколин. Смесь 5 *г* **IV** и 3 *г* мочевины медленно нагревают до 190—200° и держат при этой т-ре 1 час; сплав охлаждают, растворяют в 50 *мл* 2 н. NaOH и осаждают CO_2 2,4-диокси-6-метил-1,3,5-триазанафталин (**V**), выход 38%, т. пл. > 370° (из воды). Кипятят (6 час.) 0,5 *г* **V** с 15 *мл* $POCl_3$ и 1 *мл* $(C_2H_5)_3N$, выпаривают в вакууме досуха, нагревают при 100°/12 *мм* 1 час; извлекают 15 *мл* ледяной воды; остаток сублимируют при 140°/0,1 *мм*; получают 2,4-дихлор-6-метил-1,3,5-триазанафталин (**VI**), выход 50%, т. пл. 138° (из бзн.). В р-р 0,19 *г* **VI** в 20 *мл* безводн. диоксана пропускают (15 мин.) NH_3; р-р выпаривают в вакууме досуха и остаток извлекают 15 *мл* воды, остается 4-амино-2-хлор-6-метил-1,3,5-триазанафталин (**VII**), выход 87%, т. пл. 261° (из бзл.). Кипятят (5 час.) 0,15 *г* **VII** с 0,15 *г* тиомочевины в 25 *мл* спирта, выпа-

дает 4-амино-2-меркапто-6-метил-1,3,5-триазанафталин (**VIII**), выход 61%, т. пл. > 400°. Кипятят (2 часа) 0,09 *г* **VIII** и 1 *г* скелетного Ni в 40 *мл* спирта и 10 *мл* NH_4OH (*d* 0,880); из фильтрата выделяют 4-амино-6-метил-1,3,5-триазанафталин, выход 67%, т. пл. 184° (из бзл.-петр. эф.), при нагревании с 5 н. HOCl образует 4-окси-6-метил-1,3,5-триазанафталин (**IX**), который получают также нагреванием (125°, 2,5 часа и затем 180°, 2,5 часа) 1,5 *г* **IV** с 1 *г* формамида, выход 44%, т. пл. 299° (из воды). Через р-р 0,25 *г* **VI** в 10 *г* кипящего фенола пропускают (2 часа) NH_3, охлаждают и обрабатывают р-р избытком 10%-ного NaOH; выпадает 0,09 *г* 4-амино-6-метил-2-фенокси-1,3,5-триазанафталина (**X**), т. пл. 231° (из CH_3OH); аналогично (3 часа) **X** получают из **VII**; выход 77%. Нагревают (запаянная трубка, 170°, 16 час.) 0,765 *г* **VI** или 0,7 *г* **VII** с 15 *мл* спирта насыщ. NH_3; получают 2,4-диамино-6-метил-1,3,5-триазанафталин, выход 95%, т. пл. 241° (из бзл.-сп.); монобромгидрат, т. пл. 285°. Нагревают (100°, 2 часа) 0,177 *г* **V**, 0,06 *мл* Br_2, 0,1 *г* CH_3COONa и 30 *мл* CH_3COOH; отгоняют в вакууме CH_3COOH, остаток промывают водой; получают 2,4-диокси-6-оксиметил-1,3,5-триазанафталин, выход 57%, т. пл. 330° (из воды). Нагревают (100°, 1 час) 0,5 *г* **IX**, 0,25 *г* CH_3COONa, 0,186 *мл* Br_2 в 50 *мл* CH_3COOH, добавляют 0,425 *г* *n*-$H_2NC_6H_4COOH$ (**XI**) и нагревают 2 часа; через 12 час. фильтрат выпаривают в вакууме досуха, остаток обрабатывают горячей водой; получают **Iа**, выход 6%, т. пл. 265° (переосаждение из щел. р-ра). Аналогично нагревают (~100°, 4 часа) 0,53 *г* **V**, 0,2 *г* CH_3COONa, 0,18 *мл* Br_2 50 *мл* CH_3COOH ,0,41 *г* **XI** получают **Iб**; выход 30%, т. пл. > 380°. Кипятят (90 мин.) 50 *г* *о*-аминофенола, 25 *г* *о*-нитрофенола, 40 *мл* α-метилакролеина и 100 *мл* конц. HCl; отгоняют с паром, остаток подщелачивают Na_2CO_3 и отгоняют с паром 8-окси-3-метилхинолин (**XII**), выход 9%, т. пл. 110° (из сп.). Прибавляют по каплям (2 часа) 20 *мл* дымящей HNO_3 к 6 *г* **XII** и нагревают (1 час) до прекращения выделения NO_2; смесь охлаждают и медленно добавляют 30 *мл* дымящей HNO_3; оставляют на 3 часа при 20° и выпаривают досуха при ~100°; получают 5-метилхинолиновую к-ту (**XIII**), выход 60%, т. пл. 181° (из сп.). Диамид **XIII** получают аналогично диамиду **II**, выход 27%, т. пл. 181°. Смешивают 0,7 *г* диамида **XIII** с р-ром NaOBr (0,6 *г* Br_2, 20 *мл* 2 н. NaOH) и оставляют на 1 час при 20° и на 1 час при 80°; охлаждают и CO_2 осаждают 2,4-диокси-6-метил-1,3,8-триазанафталин (**XIV**), выход 58%, т. пл. 345° (из воды). Кипятят (5 час.) 0,25 *г* **XIV** с 20 *мл* $POCl_3$ и выделяют 2,4-дихлоро-6-метил-1,3,8-триазанафталин (**XV**), выход 23%, т. пл. 141° (возгонка при 160°/0,1 *мм*). 0,1 *г* **XV** в спирте гидрируют над Pt (из PtO_2); получают 2,4-дихлоро-*x*,*y*-дигидро-6-метил-1,3,8-триазанафталин, т. пл. 234° (из CH_3OH). Из **XIV** и **XV** получить аналоги птероиновой к-ты не удалось. Часть III см. РЖХим, 1957, 54415.

П. Соков

60604. Гидроптеридины. Часть IV. 5,6,7,8-тетрагидроптеридин. Брук, Рамидж (Hydropteridines. Part IV. 5 : 6 : 7 : 8-tetrahydropteridine. Brook P. R., Ramage G. R.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 1—4 (англ.)

Синтезирован 5,6,7,8-тетрагидроптеридин (**I**) аналогично методу получения его 4-метилгомолога (см. часть III, РЖХим, 1957, 47992). Отсутствие 6-метилгруппы в производных пиримидина приводит к их неустойчивости. Замещ. **I** могут быть получены восстановлением $LiAlH_4$ несложных птеридинов. Открывается возможность получения 8-замещ. **I**. Отклонение от закона Бера для р-ра 4-метилптеридина (**II**) в 0,1 *M* NaOH объясняется загрязнениями (6%). Приведены данные по основности и светопоглощению для замещ. **I**. 9,3 *г* хлоргидрата N-2-хлорэтилбензиламина (**III**) прибавляют при встряхивании к смеси 8,7 *г* 2,4-дихлор-5-нитропиримидина (**IV**) в 150 *мл* $CHCl_3$ и 7,8 *г* $NaHCO_3$ в 50 *мл* воды; отделяют органич. слой и выделяют из него 2-хлор-4-(N-2-хлорэтилбензиламино)-5-нитропиримидин (**V**), выход 13,4 *г*, т. пл. 119° (из CH_3OH). Конденсируют, как указано выше, 19,1 *г* 2-бензиламиноэтанола в 50 *мл* $CHCl_3$ с 24,5 *г* **IV** в 200 *мл* $CHCl_3$ в присутствии 6,5 *г* $NaHCO_3$ в 30 *мл* воды, получают 23,9 *г* 2-хлор-4-(N-2-оксиэтилбензиламино)-5-нитропиримидина (**VI**), т. пл. 82° (из CCl_4). Восстановлением 7 *г* **VI** (180 *мл* спирта, 12 *мл* осевшей суспензии скелетного Ni, H_2) получают 4,5 *г* 5-амино-2-хлор-4-(N-2-оксиэтилбензиламино)-пиримидина (**VII**), т. пл. 126° (из CH_3OH); N-ацетилпроизводное, т. пл. 162° (из воды). 3 *г* **V** гидрируют (150 *мл* спирта, скелетный Ni), выделяют (отсутствие O_2) 8-бензил-2-хлор-**I** (**VIII**), выход 0,35 *г*, т. пл. 136° (из бзл.-циклогексана); N-нитрозопроизводное, т. пл. 126° (из CH_3OH); ацетилпроизводное, т. пл. 113° (из легкого петр. эф.). Из 3 *г* **VII** и 30 *мл* $POCl_3$ (~20°, 12 час.) получают 2 *г* **VIII** (хроматография с $CHCl_3$ на Al_2O_3). 7 *г* Na в кусочках прибавляют к суспензии 2 *г* **VIII** в 150 *мл* безводн. NH_3, восстановление продолжают 7 мин.; добавляют избыток NH_4Cl, удаляют NH_3 и остаток экстрагируют $CHCl_3$; хроматографией получают 0,38 *г* **I**, т. пл. 146—147° (из бзл.-хлф.); пикрат, т. пл. 199—200° (из сп.); йодметилат, т. пл. 203° (из C_3H_7OH); диацетилпроизводное, т. пл. 82—83° (из петр. эф.): 5-формилпроизводное (обрабатывают **I** HCOOH с 20% $(CH_3CO)_2O$), т. пл. 177°. Если восстанавливать менее 7 мин., то первым при вымывании $CHCl_3$ выделяется 8-бензил-**I**, т. пл. 95—96° (из бзл.). 4,7 *г* 2-этиламиноэтанола в 60 *мл* эфира прибавляют (0°, 20 мин.) к 5,6 *г* 2,4-дихлор-6-метил-5-нитропиримидина в 150 *мл* эфира; из фильтрата получают 5,7 *г* 2-хлор-4-(N-этил-2-оксиэтиламино)-6-метилпиримидина (**IX**), т. пл. 65° (из петр. эф.). Восстанавливают **IX** (сп., скелетный Ni), получают 0,95 *г* 5-амино-2-хлор-4-(N-этил-2-оксиэтиламино)-6-метилпирамидина т. пл. 99° (из CCl_4), который оставляют на 12 час. с $POCl_3$ и выделяют 2-хлор-8-этил-5,6,7,8-тетрагидро-4-метилптеридин, выход 0,5 *г*, т. пл. 115°. 0,4 *г* **II** в 100 *мл* эфира восстанавливают (1 час, перемешивают током N_2) 0,21 *г* $LiAlH_4$ и получают 0,25 *г* 4-метил-**I**, т. пл. 145—146°.

П. Соков

60605. Диазепины. Часть I. Конденсация ацетилацетона с 1,2-диаминами. Ллойд, Маршалл (Diazepines. Part I. Condensation of acetylacetone with 1,2-diamines. Lloyd Douglas, Marshall Donald R.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2597—2600 (англ.)

Изучена р-ция этилендиамина (**I**) и *транс*-1,2-диаминоциклопентана (**II**) с ацетилацетоном (**III**), приводящая к 1,4-диазациклогептатриенам (диазепинам) и их 2,3-дигидропроизводным. **II** (1 моль) с **III** (2,5 моля) в водн. р-ре в присутствии фосфатного или ацетатного буфера за 48 час. стояния в термостате дают 2,3-дигидро-5,7-диметил-2,3-циклопентано-1,4-диазепин (**IV**), т. пл. 246—249° (разл.; из C_6H_6), и *транс*-1,2-ди-(1-метил-3-кетобутилиденамино)-циклопентан (**V**) или изомерное ему соединение (**Va**) с кратными связями, сопряженными с карбонильными группами, т. пл. 157,5—158,5° (из C_6H_6). Аналогично из **I** и **III**, но с большими трудностями при выделении, связанными с большей растворимостью продуктов р-ции в воде, получены 2,3-дигидро-5,7-диметил-1,4-диазепин — сильное основание, разлагающее $CHCl_3$, которое будучи очищ. через хлоргидрат с т. пл. 288—292° (из этилацетата-CH_3OH) имеет т. пл. 93—95°, т. кип. 245—250°; перхлорат, т. пл. 138—141,5° (из воды), и 1,2-ди-(1-метил-3-кетобутилиденамино)-этан, т. пл.

110—111°, с максим. выходом при pH ~ 8 и т-ре р-ции 20°. Кол-ва образующихся **IV** и **V** зависят от pH среды и т-ры р-ции. В слабо щел. среде выход **IV** низок, в сильно щел. и кислых средах выход **IV** повышается. Это явление авторы объясняют способностью **V** гидролизоваться при определенном pH. Если **IV** устойчиво в широких пределах pH, то **V** (особенно **Va**) существует лишь в умеренно щел. среде. При pH 4 **V** превращается в **IV**, в то время как при pH 9 такое превращение не имеет места. Легкость гидролиза **V** подтверждается неудачной попыткой получить его 2,4-динитрофенилгидразон, приведшей к производному **III**. Влияние т-ры на направленность р-ции связано с влиянием т-ры на скорость гидролиза. **II** получен из диоксима циклопентандиона-1,2 (**VI**), т. разл. 215°. Взаимодействие монооксима **VI** с гидразингидратом в р-ре CH_3COONa дает полугидрат ди-(2-оксииминоциклопентилиден)-гидразина (**VII**), т. разл. 192—194°, перекристаллизация которого из CH_3OH приводит к безводн. **VII**, т. разл. 188°.

А. Семеновский

60606. Аналоги метаболитов. VI. Получение некоторых аналогов 4-амино-5-имидазолкарбоксамида. **Хувер, Дей** (Metabolite analogs. VI. Preparation of some analogs of 4-amino-5-imidazolecarboxamide. Hoover John R. E., Day Allan R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5832—5836 (англ.)

Синтезирован ряд замещ. 1,2,3-триазолов RNCR'=CR''N=N [**I**, где **а** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = NH_2$, $R'' = COOC_2H_5$; **б** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = NH_2$, $R'' = CONH_2$; **в** $R = H$, $R' = NH_2$, $R'' = CONH_2$; **г** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = NH_2$, $R'' = CONHNH_2$; **д** $R = H$, $R'(R'') = NH_2$, $R''(R') = CONHNH_2$; **е** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = NH_2$, $R'' = COOH$; **ж** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = NH_2$, $R'' = H$; **з** $R = H$, $R''(R') = NH_2$, $R'(R'') = H$; **и** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = NH_2$, $R'' = C(NH)OC_2H_5$; **к** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = NH_2$, $R'' = CN$; **л** $R = H$, $R'(R'') = NH_2$, $R''(R') = CN$; **м** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = NH_2$, $R'' = CSNH_2$; **н** $R = H$, $R'(R'') = NH_2$, $R''(R') = CSNH_2$; **о** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = OH$, $R'' = COOC_2H_5$; **п** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = OH$, $R'' = CONH_2$; **р** $R = H$, $R' = OH$, $R'' = CONH_2$; **с** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = Cl$, $R'' = COOC_2H_5$; **т** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = SH$, $R'' = COOC_2H_5$; **у** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = SH$, $R'' = COOH$; **ф** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = SH$, $R'' = CONH_2$; **х** $R = H$, $R'(R'') = SH$, $R''(R') = CONH_2$] для использования их взамен имидазольных промежуточных соединений, применяемых в синтезе пуринов, с конечной целью исследования изменения обмена нуклеиновых к-т в результате такой замены. Взаимодействием бензилазида (**II**) с эфирами и нитрилами, содержащими активную CH_2-группу, получены 1-бензилзамещ. **I**, дебензилирование которых осуществлено восстановлением Na в жидком NH_3. Для получения **I** использованы: циануксусная к-та (**III**), амид к-ты (**IV**) и этиловый эфир **III** (**V**), динитрил малоновой к-ты (**VI**). Описан также ряд взаимных превращений **I**. Для большинства **I** приведены данные УФ-спектра и для некоторых данные ИК-спектра. **II**, **V** и C_2H_5ONa (по 0,1 моля) в 250 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа, выливают в воду, выход **Iа** 25%, т. пл. 152—154° (осаждение петр. эф. из $CHCl_3$-р-ра). При нагревании (автоклав, 100°, 24 часа) 0,02 моля **Iа** с 40 *мл* $(CH_2OH)_2$, насыщ. NH_3 при 5°, с последующим разбавлением тройным объемом воды получают **Iб**, выход 67%, т. пл. 233—235° (из сп.); при кипячении р-ра 4,6 *г* Na, 16,82 *г* **IV** и 26,6 *г* **II** в 500 *мл* абс. спирта (1 час) выделяют **Iб** с выходом 81%. 0,05 моля **Iб** в 100 *мл* жидкого NH_3 обрабатывают Na до устойчивого голубого цвета р-ра, добавляют NH_4Cl, р-ритель испаряют, толуол удаляют в вакууме, остаток растворяют в малом кол-ве воды, доводят конц. HCl до pH 1, выход **Iв** 66%, т. пл. 224—225° (из воды). Суспензию 0,02 моля **Iа** в 50 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают (100°, 4 часа), выход **Iг** 97%, т. пл. 194—195° (из воды). При восстановлении 0,04 моля **Iг** по предыдущему с доведением водн. р-ра до pH 6 выделяют **Iд**, выход 86%, т. пл. 232° (разл.; из воды). **II** и **III** (по 0,5 моля) в 1,25 *л* р-ра C_2H_5ONa (из абс. сп. и 23 *г* Na) кипятят 4 часа, выливают в 2 *л* ледяной воды, подкисляют до pH 1, выход **Iе**, 19,5%, т. пл. 179—180° (разл.; высаживание водой из конц. HCl и из диметилформамида). 0,075 моля **Iе** кипятят 15 мин. в 75 *мл* диметиланилина и при 5° выделяют **Iж**, выход 60%, т. пл. 127—128°. 0,04 моля **Iж** восстанавливают обычным образом, остаток растворяют в 10 *мл* воды, добавляют несколько капель 2 н. NaOH, отделяют 0,45 *г* непрореагировавшего **Iж**, фильтрат доводят до pH 7 и извлекают этилацетатом в жидкостном экстракте 6 час., экстракт насыщают HCl, выделяя **Iз** · HCl, выход 37%, т. пл. 139° (разл.; осаждение эф. из абс. сп.). **II** и **VI** (по 0,3 моля) в 500 *мл* абс. спирта, содержащего 6,9 *г-атома* Na, оставляют на 20 час., выливают в 2 *л* ледяной воды, перемешивают 3 часа, осадок извлекают 250 *мл* петр. эфира и остаток обрабатывают (30 мин.) 250 *мл* 2 н. HCl, из нейтрализованного фильтрата выделяют **Iи**, выход 15%, т. пл. 115—117° (из хлф.-петр. эф.); остаток, не растворившийся в HCl, обрабатывают диоксаном (2 × 150 *мл*), из р-ра добавлением 600 *мл* петр. эфира получают 9,96 *г* **Iк**, т. пл. 175—176° (осаждение петр. эф. из хлф.). **Iк** дебензилируют как обычно, остаток растворяют в малом кол-ве 2 н. HCl и эфиром извлекают **Iл**, выход 50%, т. пл. 226—228° (разл.; осаждение петр. эф. из абс. сп.). **Iл** выделяют также при дебензилировании **Iи**. 0,015 моля **Iк** кипятят 15 мин. в 50 *мл* абс. спирта, насыщ. NH_3 и H_2S, добавляют еще 50 *мл* такого же р-ра и кипятят 1 час, упаривают в вакууме до 50 *мл* и выделяют **Iм**, выход 48%, т. пл. 227—229° (из сп.). 7,5 ммоля **Iл** в 20 *мл* абс. спирта, насыщ. NH_3 и H_2S, нагревают (автоклав, 100°, 3 часа), р-ритель удаляют в вакууме, к остатку добавляют 15 *мл* воды, выделяя **Iн**, выход 52%, т. пл. 310—314° (разл.; из воды и осаждение петр. эф. из абс. сп.). **II** и **V** (по 0,2 моля) конденсируют 6 час. кипячением в 500 *мл* абс. спирта, содержащего C_2H_5ONa (из 0,2 *г-атома* Na), смесь выливают в 1,5 *л* ледяной воды, водн. слой сильно подкисляют и после охлаждения выделяют **Iо**, выход 48%, т. пл. 111—112° (осаждение петр. эф. из хлф.). При аммонолизе 0,1 моля **Iо** (аналогично **Iа**) в 400 *мл* $(CH_2OH)_2$, насыщ. NH_3, (72 часа), с последующим подкислением получают **Iп**, выход 77%, т. пл. 174—175° (разл.; из сп.). При дебензилировании **Iп** продукт р-ции не удается выделить из-за трудности в очистке, но **Iр** получают из малонамида и фенилазида (**II** в эту р-цию не вступает), выход 51%, т. пл. 196°. 0,2 моля **Iп**, 41,66 *г* PCl_5 и 45 *мл* $POCl_3$ нагревают (100°, 1 час), $POCl_3$ удаляют в вакууме при 90°, масло выдерживают в вакууме над KOH, выход **Iс** 44%, т. пл. 67—68°. 26,56 *г* **Iс** кипятят 24 часа в 500 *мл* абс. спирта, содержащего 0,1 моля CH_3ONa и насыщ. H_2S, смесь упаривают в вакууме до 200 *мл*, фильтруют и далее упаривают до 100 *мл*, добавлением эфира выделяют Na-соль **Iт**, выход 32%, т. пл. 248—249° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH). Кратковременным нагреванием **Iт** с разб. щелочью и последующим подкислением получают **Iу**, выход ~100%, т. пл. 123° (разл.). 0,04 моля Na соли **Iт** нагревают (100°, 15 час.) в 50 *мл* $(CH_2OH)_2$, насыщ. NH_3 при 0°, выход **Iф**, 99%, т. пл. 205—206° (разл.; размягч. при 199°). При дебензилировании **Iф** получают **Iх**, выход 65%, т. пл. 194—195° (разл.). Сообщение V см. РЖХим, 1957, 8063.

С. Гурвич

60607. Хлорбензтриазолы. Ариент, Дворжак (Chlorbenztriazoly. Arient J., Dvořák J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 11, 1856—1858 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 632—634 (нем.; рез. русск.)

Описан синтез 2-фенил-5-хлорбензтриазола (I) по р-ции Зандмейера из 2-фенил-5-аминобензтриазола (II). Полученный окислением *п*-хлорхризоидина (III) 2-(*п*-хлорфенил)-5-аминобензтриазол (IV) дает аналогично 2-(*п*-хлорфенил)-5-аминобензтриазол (V) или элиминированием NH_2-группы через диазониевую соль 2-(*п*-хлорфенил)-бензтриазол (VI). Р-р 14 *г* $NaNO_2$ в 70 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют по каплям к р-ру 42 *г* II в 125 *мл* конц. H_2SO_4, через 30 мин. выливают на лед, отсасывают, перемешивают с 500 *мл* конц. HCl вливают при 70° в р-р 19,8 *г* CuCl в 380 *мл* HCl (к-ты) 1 : 1, нагревают 20 мин. до 70°, подогревают до 80°, выливают в 2 *л* воды, через 12 час. выделяют I, выход 70%, т. кип. 162°/2 *мм*, т. пл. 116—117° (из сп.). Прибавляют (20 мин.) 80 *мл* р-ра, содержащего 13,8 *г* $NaNO_2$, к 25,5 *г* *п*-хлоранилина в 37,5 *мл* 34,5%-ной HCl с 40 *мл* воды в присутствии 150 *г* льда при 0—5°, разделяют на 2 половины, одну половину приливают к р-ру 22,7 *г* *м*-фенилендиамина в 450 *мл* воды и 300 *г* льда, прибавляют 100 *мл* 10%-ного Na_2CO_3, 15 мин. перемешивают, приливают вторую половину диазониевой соли, нейтрализуют 100 *мл* 10%-ного Na_2CO_3, 30 мин. перемешивают, подщелачивают р-ром Na_2CO_3 в присутствии бриллиантового желтого, через 24 часа получают III, выход 97%, т. пл. 158—158,5° (из сп.). Прибавляют 50 *г* III в 150 *мл* пиридина к р-ру 100 *г* $Cu(CH_3COO)_2$ в 250 *мл* пиридина и 75 *мл* воды, кипятят 4 часа, вливают в 2 *л* воды, через 12 час. отфильтровывают IV, выход 100%, т. пл. 224,5—225,5° (из бзл.). Из 12,25 *г* IV аналогично I получают V, выход 62%, т. кип. 180—195°/2 *мм*, т. пл. 187—188° (из бзл.). Диазотируют (аналогично, как при получении V) 12,25 *г* IV, диазониевую соль прибавляют к 100 *мл* спирта, добавляют 0,4 *г* Cu-бронзы, нагревают (60—70°, 30 мин., 1 час до 80°, выливают в 500 *мл* воды, отсасывают, высушивают при 80°, 1 час) и получают VI, выход 49%, т. кип. 175—180°/2 *мм*, т. пл. 168—169° (из сп.); при разложении диазониевой соли р-ром формальдегида выход 3%.

Karel Hejno

60608. Полиазотистые системы из гидразинокарбоновых кислот. Часть VI. Реакции некоторых аминов с нитратом гуанилазида и нитрогуанилазидом. Скотт, Бриттен, Рейлли (Polynitrogen systems from the hydrazinocarbonic acids. Part VI. Reactions of some amines with guanyl azide nitrate and nitroguanyl acide. Scott F. L., Britten F. C., Reilly J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1519—1522 (англ.)

Приведены некоторые данные о влиянии оснований на циклизацию $RNHC(=NH)N_3$ (**Ia** R = H, **б** R = NO_2). Найдено, что кипячение (1 час) в 60%-ном спирт. р-ре нитрата **Ia** с 1 *экв* тиосемикарбазида (II), $N_3OCCOOH$, диэтиламина, 1- или 4-фенил-II, *п*-NH_2-$NHC_6H_4SO_3H$, $C_6H_5(CH_3)N—NH_2$, метилгидразинсульфата или анилина приводит к образованию 5-аминотетразола (IIIa) с выходом 85—95%. Без р-рителя нитрат **Ia** с анилином (100°, 1 час) образует нитрат фенилгуанидина, выход 67%; пикрат, т. пл. 226—227° (из водн. сп.). **Iб** с анилином при ≃ 20°, а с фенилгидразином при ≃ 100° дает 1-фенил-3-нитрогуанидин (выход 75%) и 1-фенил-4-нитроаминогуанидин (выход 72%) соответственно. Взаимодействие нитрата **Ia** и **Iб** без р-рителя с более сильными основаниями вновь приводит к образованию **IIIa** и 5-нитроаминотетразола (**IIIб**) соответственно. Последние выделены в виде солей с соответствующими аминами (перечисляются название амина, выход соли в % и т. пл. в °С для **IIIa**): пиперидин (**IV**), 70, 165—172; бензиламин, 60, 129—135; циклогексиламин (**V**), 70, 212—214; ди-*н*-бутиламин (моногидрат), 72, 82—90; β-фенилэтиламин, 75, 75—85; пирролидин, 87, 138—141. Для **IIIб** с 2 молями **V**, 51, 197—198; с 2 молями **IV**, 26, 165—167; *н*-пропиламин, 53, 153—156; с 2 молями морфолина (**VI**) 81, 163—165. К 10 *г* **IV** медленно прибавляют 3,0 *г* нитрата **Ia** при 10°, оставляют на 24 часа при 0°, получают соль **IIIa** (из абс. сп.). К 6,7 *мл* **VI** при ≃ 50° прибавляют 0,1 *г* **Iб**, оставляют при 50—70° на 90 мин., получают соль **IIIб** (из водн. сп.).

М. Линькова

60609. Реакция солей диазония с некоторыми замещенными гидразинами. II. 1,6-*бис*-арил-3,4-диацетилгексазадиены-1,5. Хоруиц, Гракаускас (The reactions of diazonium salts with some substituted hydrazines. II. 1,6-bisaryl-3,4-diacetyl-1,5-hexazadienes. Horwitz Jerome P., Grakauskas Vytautas A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1249—1253 (англ.)

1,2-диацетилгидразин (I) реагирует с 2 молями *п*-Cl-(II), *п*-Br-(III) или *п*-NO_2-(IV)-$C_6H_4N_2Cl$ или 2,5-$Cl_2C_6H_3N_2Cl$ (V) в р-ре соды, образуя 1,6-диарил-3,4-диацетилгексазадиены-1,5 ArN=NN(COR)(NCOR)-N = NAr (**VIa — г**; R = CH_3; **a** Ar = 4-ClC_6H_4, **б** 4-BrC_6H_4, **в** 4-$NO_2C_6H_4$, **г** 2,5-$Cl_2C_6H_3$). $C_6H_5N_2Cl$, *п*-CH_3- и *п*-CH_3O-$C_6H_4N_2Cl$ в аналогичных условиях дают неопределяемые продукты. 1,2-диформилгидразин (VII) реагирует с II или III медленнее, и соответствующие гексазадиены (**VIд, е**; R = H; **д** Ar = 4-ClC_6H_4; **е** 4-BrC_6H_4) получаются с меньшими выходами. Действием спирт. р-ра KOH при 5° **VIa, б, г-е** превращены в 1-ацил-3-арилтриазены, RCONHN=NAr (**VIIIa — д**, где **a** R = CH_3, Ar = *п*-ClC_6H_4; **б** CH_3, *п*-BrC_6H_4; **в** CH_3, 2,5-$Cl_2C_6H_3$; **г** H, *п*-ClC_6H_4; **д** H, *п*-BrC_6H_4). При нагревании с спирт. р-ром KOH **VIa** разлагается на *п*-хлоранилин и *п*-хлорфенилазид (IX), получающийся в тех же условиях и из **VIIIa**. При р-ции **I** и **V** или **VII** и **II**, кроме **VIг, е** образуются, по-видимому, значительные кол-ва 1-(2,5-дихлорфенил-3,4-диацетил)- и 1-(*п*-бромфенил-3,4-диформил)-тетразенов, так как при обработке реакционных смесей щелочью получается 1-(2,5-дихлорфенил)-5-метил-(**Xa**) и 1-(*п*-бромфенил)-(**Xб**) тетразолы. 1-(*п*-нитрофенил)- [выход 10—20%, т. пл. 202—204° (из сп.)] и 1-(2,5-дихлорфенил)- [выход 20%, т. пл. 134—135° (из сп.)]-тетразолы оказались единственными продуктами р-ции **VII** с **IV** или **V**. **VIa** медленно реагирует с горячей HCl, но при действии холодной конц. H_2SO_4 быстро разлагается с образованием **II**, превращенного сочетанием с β-нафтолом в 4'-хлорбензолазо-β-нафтол. При нагревании со спиртом **VIa** также разлагается на исходные компоненты, причем количественно получается **I**, а **II** полностью осмоляется. К теплой взвеси 0,35 моля *п*-$ClC_6H_4NH_2$ в 50 *мл* воды добавляют 90 *мл* конц. HCl, затем 0,2 *л* воды, приливают по каплям 0,35 моля $NaNO_2$ в 150 *мл* воды, полученный р-р быстро вливают при 0° в р-р 0,175 моля **I** в ~3 *л* 6%-ного р-ра соды, размешивают 25 мин. и отделяют **VIa**, выход 70%, т. пл. 132—133° (из бзл. или эфира). Аналогично получают (указаны выход в % и т. пл. в °С): **VIб**, 70—80, 146—147 (из эф.); **VIв**, 30—40, 168—169 (из бзл.); **IVг**, 20—30, 178—179, и **VIд** 15—20, 124—125, 1 *г* неочищ. **VIг** оставляют на 12 час. в 40 *мл* 3 н. р-ра NaOH, продукт отделяют, кипятят 2 часа с 40 *мл* абс. спирта, р-р концентрируют, разбавляют водой и получают **Xa**, выход 0,3 *г*, т. пл. 154—155°. К р-ру 0,04 моля **VII** в 0,8 *л* 10%-ного р-ра соды приливают при 0° р-р **III** (из 0,08 моля *п*-$BrC_6H_4NH_2$), размешивают 1 час при 0°, отделяют **VIe**, выход 10—15%, т. пл. 128—129° (из эф.); маточный р-р охлаждают и получают **Xб**, выход 10%, т. пл.

182° (из бзл.). Р-р 15 *ммолей* **VIa** в 40 *мл* 1 н. спирт. р-ра KOH кипятят 10—15 мин., перегоняют с паром, дистиллат насыщают NaCl, продукт извлекают эфиром, перегоняют и получают **IX**, выход 2,48 *г*, т. кип. 78—81°/7 *мм*, и *n*-$ClC_6H_4NH_2$, выход 1,28 *г*. К 70 *мл* 0,3 н. спирт. р-ра KOH добавляют при 10—15° 3 *г* **VIa**, размешивают 10 мин., разбавляют при 0° 0,4 *л* воды, подкисляют HCl, отделяют **VIIIa**, выход 95%, т. пл. 122—123° (разл., из петр. эф.), и из маточного р-ра извлекают петр. эфиром **IX**, выход 1,1 *г*. Аналогично получают (указаны выход в % и т. пл. в °С (разл.): **VIIIб** 90, 108—109; **VIIIв** 70, 165—166; **VIIIг** 62, 140—141; и **VIIIд** 53, 133—134. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 14022. Д. Витковский

60610. Исследования в ряду азола. III. Строение оксазолона-2 и оксазолтиона-2: УФ-спектры поглощения и спектры флуоресценции их и родственных соединений. IV. Строение оксазолона-2 и оксазолтиона-2: ИК-спектры их и родственных соединений. Гомпер, Херлингер (Untersuchungen in der Azolreihe. III: Die Struktur der Oxazolone-(2) und Oxazolthione-(2): UV-Absorptions- und Fluorescenz-Spektren dieser und verwandter Verbindungen. IV: Die Struktur der Oxazolone-(2) und Oxazolthione-(2): IR-Spektren dieser und verwandter Verbindungen. Gompper Rudolf, Herlinger Heinz), Chem. Ber., 1956, **89**, № 12, 2816—2824; 2825—2833 (нем.)

III. Изучение УФ-спектров (УФС) и спектров флуоресценции (СФ) на большом примере производных оксазолона-2 (**I**), оксазолтиона-2 (**II**), имидазолона-2 (**III**), имидазолтиона-2 (**IV**) и 4,5-дифенилзамещ. оксазолов и имидазолов показало, что УФС 3-метил-4,5-дифенил-**I** и 2-метокси-4,5-дифенилоксазола настолько близки друг к другу, что строение 4,5-дифенил-**I** не может быть установлено таким образом. Однако с помощью СФ оно может быть выяснено с некоторой долей вероятности. Строение 4,5-дифенил-**II** вытекает из данных УФС и СФ. Из результатов исследования следует, что производные **I** и **II** имеют амидную (тиоамидную) группировку.

IV. Исследование ИК-спектров выше названных производных подтвердило сделанные выводы из УФС и СФ, что в производных **I** и **II**, а также **III** и **IV** существует амидная (тиоамидная) группировка. ИК-спектры **I** показали характерные связи (в $см^{-1}$) при 3200—3110 (NH), 1700 (C=C в 5-членном цикле), 1750 (C=O) и 1380 (C—N). Соответствующие связи у **II** лежат при 3060—2920 (NH), 1670 (C=C), 1500 (NH), 1380 (C—N) и 1180 (C=S). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 30663. М. Линькова

60611. Исследования в ряду 1,2-нафто-(3′,4′)-фуроксана. VI. Бисульфитное соединение 6-нитро-1,2-нафто-(3′,4′)-фуроксана и его производные. Богданов С. В., Зильберман Н. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 2071—2076

Установлено, что при нитровании K-соли бисульфитного соединения 1,2-нафто-(3′,4′)-фуроксана (**I**) смесью HNO_3 и H_2SO_4 образуется K-соль бисульфитного соединения 6-нитро-**I** (**II**), что указывает на аналогию в строении **I** и 1,2-нафто-(3′,4′)-фуразана. Изучены свойства **II** и получены некоторые его производные. К р-ру 15,3 *г* **I** в 94 *мл* H_2SO_4 прибавляют (—2°, 1 час) смесь 3,32 *г* 97,68%-ной HNO_3 и 20 *мл* H_2SO_4, перемешивают при —2—(—4°) 2 часа, получают **II**, выход 65—70%. 17,5 *г* **II** в 500 *мл* 1%-ного р-ра K_2CO_3 кипятят 2 мин., выделяют K-соль 2,6-динитро-1-нафтиламинсульфокислоты-4 (**III**) с выходом 32,7% и из фильтрата K-соль 6-нитро-1,2-нафтофуразансульфокислоты-4 (**IV**) с выходом 20% и 1,4 *г* неисследованного в-ва. К суспензии 7,2 *г* **III** в 40 *мл* H_2SO_4 прибавляют 1,63 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* H_2SO_4 при 2—5°, выдерживают при 5—8° 4 часа, выделяют 5,6 *г* 6-нитро-1-диазо-2-нафтолсульфокислоты-4, которую по ранее описанному методу (Ruggli P. и др., Helv. Chim. Acta, 1929, **12**, 1034) превращают в O,N-дибензоил-6-амино-2-нафтол, т. пл. 233,5° (из CH_3COOH). 1 *г* **III** в 30 *мл* 40%-ной H_2SO_4 нагревают при 110° 3,5 часа, получают 0,56 *г* 2,6-динитро-1-нафтиламина, т. пл. 300,2° (разл.; из CH_3COOH). К р-ру 1,16 *г* амина в 20 *мл* H_2SO_4 прибавляют р-р 0,416 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* H_2SO_4 при 2—5°, выдерживают при 2—4° 4 часа, получают 6-нитро-1-диазо-2-нафтол, растворяют его в 25 *мл* спирта, прибавляют 0,1 *г* Cu_2O, кипятят 18 час., получают 6-нитро-2-нафтол, т. пл. 158,2—159°. 3,15 *г* **III** в 30 *мл* 13,2%-ного р-ра K_2CO_3 кипятят 2 часа, выделяют 3,15 *г* K-соли 2,6-динитро-1-нафтолсульфокислоты-4, из которой (1,89 *г*) в 45 *мл* воды и 4,5 *мл* 56,2%-ной HNO_3 (30 мин. до кипения) выделяют 1,15 *г* 2,4,6-тринитро-1-нафтола, т. пл. 157° (разл.; из водн. сп.). По ранее описанному методу (см. РЖХим, 1955, 34521) из **II** получают K-соль 6-нитро-1,2-нафтохинондиоксимсульфокислоты-4 (**V**), выход 54,2%. При кипячении **V** с 1%-ной HCl выделяют, по-видимому, K-соль 6-нитро-1,2-нафтофуразансульфокислоты-4. Окислением **V** 55,8%-ной HNO_3 получают K-соль 6-нитро-1,2-нафтофуроксансульфокислоты-4 с выходом 81,8%. К суспензии 4,24 *г* **V** в 10 *мл* воды прибавляют р-р 2,8 *г* 80%-ного KOH в 5 *мл* воды, выдерживают при 15°, кипятят 15 мин., получают **IV**, выход 92,5%. По ранее описанному методу (РЖХим, 1954, 49721) из 0,9 *г* **IV** получают 0,6 *г* 4-хлор-6-нитро-1,2-нафтофуразана, т. пл. 166,7—167° (из сп.). К р-ру 1,8 *г* **IV** в 43 *мл* воды прибавляют р-р 11 *г* 77%-ного $SnCl_2$ в 16 *мл* 35%-ной HCl, кипятят 1 час, получают 1,28 *г* 6-амино-1,2-нафтофуразансульфокислоты-4, которую диазотируют, кипятят с 15 *мл* спирта 3 часа, отгоняют спирт, обрабатывают HCl (к-той) и $KClO_3$, получают 4-хлор-1,2-нафтофуразан, т. пл. 93,4—94,7° (из сп.). Сообщ. V см. РЖХим, 1956, 58098. Ю. Розанова

60612. Изучение конденсированных систем ароматического ряда. XVI. Синтез 5- и 7-метокси-2-метилбензтиазолов и цветные реакции оксибензтиазолов. Мидзуно, Адати, Хасимото, Сайто. XVII. Синтез 5- и 7-хлор-2-метилбензтиазолов и 2,5- и 2,7-диметилбензтиазолов. Мидзуно, Адати (異項双環化合物の研究. 第16報., 5-, 7-Methoxy-2-methylbenzothiazole の合成並びにHydroxybenzothiazole 類の呈色反應. 水野義久，足立龜久夫，橋本忠，齋藤佳子. 第1報. 5-7-Chloro 2-methylbenzothiazole 及び 2,5-Dimethylbenzothiazole の合成. 水野義久，足立龜久夫)，藥學雜誌, Якутаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 3, 329—332, 333—335 (японск.; рез. англ.)

XVI. Окислением *м*-тиоацетанизидида (**I**) действием $K_3Fe(CN)_6$ (**II**) получена смесь 5- (**III**) и 7-метокси-2-метилбензтиазола (**IV**). Строение **III** подтверждено встречным синтезом его из *бис*-(4-метокси-2-нитрофенил)-дисульфида (**V**). Гидролизом метокси-2-метилбензтиазолов получен ряд окси-2-метилбензтиазолов (**VI**). Изучены цветные р-ции **VI** с $FeCl_3$, α- и β-нафтолами и 8-оксихинолином. Смешивают 9 *г* **I**, р-р 2,8 *г* NaOH в 60 *мл* воды и р-р 40 *г* **II** в 80 *мл* воды, продукт экстрагируют эфиром, эфир отгоняют и из остатка отделяют **III**, выход 1,44 *г*, т. кип. 125—135°/3 *мм*, т. пл. 48—50°; пикрат (П), т. пл. 161—162° (из этилацетата). Фильтрат обрабатывают пикриновой к-той (ПК) и получают П **IV**, выход 6,32 *г*, т. пл. 159°. Нагревают 1 час при ~100° 6 *г* **V** и 30 *г* Sn в 100 *мл* спирта и 75 *мл* конц. HCl, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 100 *мл* воды, пропускают H_2S, смесь фильтруют, фильтрат упаривают и получают хлоргидрат (ХГ) 4-метокси-2-аминотиофенола (**VII**), выход 2,6 *г*, т. пл. 183° (разл.). Нагревают 1 час при 130° смесь 2 *г* **VII**, 2 *г* H_3BO_3 и 8 *г* $(CH_3CO)_2O$, продукт в 50 *мл* горячей воды насыщают содой, экстраги-

руют эфиром и получают III, т. пл. 43—47°; II, выход 0,72 *г*, т. пл. 161°. Нагревают 6 час. при 130—140° 1 *г* метокси-2-метилбензтиазола и 7 *г* HJ (*d* 1,7), добавляют р-р $Na_2S_2O_3$ и получают следующие VI (указано положение OH, выход в %, т. пл. в °С (из CH_3OH), т. пл. II в °С): 4-OH, 78, 148, 190; 5-OH, 70, 190, 170; 6-OH, 85, 162, 186,5; 7-OH, 70, 210, 163.

XVII. Окислением *м*-хлортиоацетанилида (**VIII**) действием **II** получена смесь 5- (**IX**) и 7-хлор-2-метилбензтиазола (**X**). Аналогично из *м*-тиоацетотолуидида (**XI**) и **II** получены 2,5- (**XII**) и 2,7-диметилбензтиазол (**XIII**). Строение **IX** и **XII** подтверждено синтезом их из $(4\text{-}Cl\text{-}2\text{-}NO_2C_6H_3)_2S_2$ (**XIV**) через 4-хлор-2-аминотиофенол (**XV**) и из $(4\text{-}CH_3\text{-}2\text{-}NO_2C_6H_3)_2S_2$ (**XVI**) через 2-амино-4-метилтиофенол (**XVII**) соответственно. К р-ру 80 *г* **II** в 140 *мл* воды при 40° прибавляют по каплям р-р 18,5 *г* **VIII** и 11,2 *г* NaOH в 150 *мл* воды, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют. Остаток с ПК дает П **IX**, выход 15,1 *г*, т. пл. 161—162°, т. кип. **IX** 105—125°/3 *мм*, т. пл. **IX** 67—68° и П **X**, выход 10 *г*, т. пл. 115—116°, т. кип. **X** 105—125°/3 *мм*, т. пл. **X** 86°. Аналогично из 16,5 *г* **XI** и 11,2 *г* NaOH в 150 *мл* воды получают П **XII**, выход 2,1 *г*, т. пл. 172—173° (из циклогексана), т. кип. **XII** 95—105°/3 *мм*, и П **XIII**, выход 20,3 *г*, т. пл. 127—128°, т. кип. **XIII** 95—105°/3 *мм*. К р-ру 3 *г* **XIV** и 6 *г* Sn в 40 *мл* спирта прибавляют по каплям 20 *мл* конц. HCl, затем 3 *г* Sn, 20 *мл* спирта и 25 *мл* HCl, греют ~ 1,5 часа, продукт упаривают в вакууме. Остаток растворяют в воде, пропускают H_2S, р-р концентрируют и получают ХГ **XV**, выход 1,1 *г*. Нагревают 1 час при 130° 1,1 *г* **XV**, 0,8 *г* H_3BO_3 и 3,1 *г* $(CH_3CO)_2O$, отгоняют $(CH_3CO)_2O$ в вакууме, к смеси добавляют соду, экстрагируют эфиром и эфир отгоняют. Остаток с ПК дает П **IX**, выход 0,42 *г*, т. пл. 161—162°. Аналогично из 2,5 *г* **XVI** получают ХГ **XVII**, выход 0,5 *г*, т. пл. 165°, а из 0,8 *г* **XVII**, 0,8 *г* H_3BO_3 и 3 *г* $(CH_3CO)_2O$ — **XII**, выход 0,62 *г*, т. пл. 172—173°. Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 47989.

Р. Журин

60613. Тиазолы. XXXII. Двойная бензидиноподобная перегруппировка в ряду тиазола. Бейер, Хазе (Über Thiazole, XXXII. Mitteilung. Zweifache benzidinartige Umlagerungen in der Thiazolreihe. Beyer Hans, Haase Hans-Joachim), Chem. Ber., 1957, **90**, № 1, 66—72 (нем.)

При конденсации 1 моля 1,4-дибромацетила (**I**) с 2 молями 1-фенилтиосемикарбазида (**IIa**) (ср. сообщение XXXI, РЖХим, 1957, 48006) получается 2,2′-бисфенилгидразинодитиазолил-4,4′ (**III**), который непосредственно при нагревании с разб. HCl или при сплавлении с 4 молями фталевого ангидрида (**IV**) с последующим омылением образовавшегося 2,2′-дифталимидо-5,5′-*бис*-(*n*-фталимидофенил)-дитиазолила-4,4′ переходит в 2,2′-диамино-5,5′-*бис*-*n*-аминофенилдитиазолил-4,4′ $N{=}C(NH_2)SC(C_6H_4NH_2\text{-}n){=}C{-}C{=}C(C_6H_4NH_2\text{-}n)SC(NH_2){=}N$ (**V**). Строение **V** доказано переводом путем диазотирования и восстановления в описанный ранее (Erlenmeyer, Menzi, Helv. chim. Acta, 1948, **31**, 2072) 2,2′-диамино-5,5′-дифенилдитиазолил-4,4′ (**VI**). Если вместо **IIa** применить 1-α-нафтилтиосемикарбазид (**IIб**), то получается 2,2′-*бис*-α-нафтилгидразинодитиазолил-4,4′ (**VII**), который описанными выше путями перегруппирован в 2,2′-диамино-5,5′-*бис*-(*n*-амино-α-нафтил)-дитиазолил-4,4′ (**VIII**). 0,1 моля **I**, 0,2 моля **IIa** и 0,2 моля безводн. CH_3COONa в 200 *мл* абс. спирта встряхивают в атмосфере CO_2 8 час. и отделяют **III**, выход 90%, т. разл. 225—235° (из $HCON(CH_3)_2$ + сп.). 0,3 *г* **III** в 10 *мл* воды и 15 *мл* конц. HNO_3 размешивают 2 часа и получают 2,2′-бисфениазодитиазолил-4,4′, выход колич., т. пл. 325—327° (из хлф.-CH_3OH и возгонка). 38 *г* **III** и 60 *г* **IV** нагревают (190—200°, 1,5 часа), застывшую массу нагревают (~100°) в р-ре 32 *г* NaOH в 600 *мл* воды и фильтрат смешивают с 700 *мл* конц. HCl, кипятят почти до полного растворения осадка, фильтрат подщелачивают NaOH, выход **V** 75%; тетрахлоргидрат, т. пл. 222—224° (разл.). 3,8 *г* **III** в 250 *мл* 2,5 н. HCl кипятят 3 часа, из фильтрата при 0° осаждают NH_4OH **V**, выход 65%; тетраацетильное производное ($(CH_3CO)_2O$, ~ 100°, 3 часа), выход 88%, т. пл. 236—237° (из разб. CH_3COOH); тетрабензальное производное (~100° в сп.), т. пл. 249—251° (из пиридина осаждением сп.). Дипикрат **VI**, т. разл. 200° и т. пл. 237°. Диазораствор (из 5,2 *г* тетрахлорида **V**, 30 *мл* воды, 6 *мл* конц. HCl и 10 *мл* 2 н. $NaNO_2$) вносят по каплям при 0° в р-р 15 *г* $SnCl_2$ в 25 *мл* конц. HCl + 50 *мл* воды, нагревают и фильтрат смешивают с 70 *мл* конц. HCl, получают тетрахлоргидрат 2,2′-диамино-5,5′-*бис*-(*n*-гидразинофенил)-дитиазолил-4,4′, выход 75,9%, т. пл. 231—233° (дигидрат, разл. спекается при 200°). Диазораствор (из 1,3 *г* тетрахлоргидрата **V**, 10 *мл* воды, 3 *мл* конц. HCl и 1 *мл* 5 н. $NaNO_2$) вливают в р-р 0,6 *г* диметиланилина и через несколько часов осаждают NH_4OH 2,2′-диамино-5,5′-*бис*-[*n*-(*n*-диметиламинофенилазо)-фенил]-дитиазолил-4,4′, выход 49,7%, т. пл. > 370°. Из 10,9 *г* **IIб** и 6,1 *г* **I** в 50 *мл* абс. спирта (размешивание в атмосфере CO_2) получают аморфный **VII**, выход 96,6%; диацетильное производное ($(CH_3CO)_2O$, пиридин, ~100°), т. пл. 225—226°. Из 24 *г* **VII** и 29,6 *г* **IV** аналогично **V** получают **VIII**, выход 30%; тетрахлоргидрат, т. пл. 225—230° (разл.). Из 4,8 *г* **VII** в 300 *мл* 2,5 н. HCl (кипячение 2 часа) выделяют NH_4OH **VIII**, выход 60%. Из 1,2 *г* **VIII** и 1,5 *г* *n*-нитробензальдегида в 100 *мл* абс. спирта (~100°, 30 мин.) получают тетра-*n*-нитробензальное производное, выход 55,3%, т. пл. 223—225° [из $HCON(CH_3)_2$-разб. сп.].

Б. Дубинин

60614. Синтезы гетероциклических азотсодержащих соединений. 101. Производные 5-аминотиазол-2-тиола. (5). Такахаси, Окада, Асаи, Коси (含窒素環化合物の合成．第 101 報．5-アミノ-2-チアゾールチオール誘導體について．その 5. 高橋西藏，岡田壽太郎，淺井篤，越克巳），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 9,979—983 (японск.; рез. англ.)

При конденсации аминоацетонитрила и CS_2 с соответствующими альдегидами (анисовый, бензальдегид, салициловый, диметиламинобензальдегид) в этилацетате (**I**) получают соответственно 5-*n*-метоксибензилиденамино-2-RS-тиазол (**II**), где R = H (**IIa**), 5-бензилиденамино-2-RS-тиазол (**III**), где R = H (**IIIa**), 5-*o*-оксибензилиденамино-2-RS-тиазол (**IV**), где R = H (**IVa**), 5-*n*-диметиламинобензилиденамино-2-RS-тиазол (**V**), где R = H (**Va**). При действии на Na-соли **IIa**, **IIIa**, **IVa** и **Va** различными галоидными алкилами, арилами и аллилами получают следующие **II** (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель): CH_3, 75, 120,5—121,5, сп.; C_2H_5, 54, 113,5—114,5, сп.; $CH_2{=}CHCH_2$, 52, 90—91, сп.; $CH_3OC_2H_4$, 41, 60—61, сп.; $C_6H_5COCH_2$, 95, 156—157,5, **I**; *n*-$BrC_6H_4COCH_2$, 90, 170—171, **I**; следующие **III** (перечисление прежнее): C_2H_5, 75, 73, CH_3OH; *изо*-C_3H_7, 80, 63, сп.; C_4H_9, 75, 52, сп.; $CH_3OC_2H_4$, 70, 63, петр. эф.; $C_2H_5OC_2H_4$, 70, 48, петр. эф.; $C_2H_5OOCCH_2$, 85, 96, CH_3OH; следующие **IV**: CH_3, 85, 131—132,5, сп.; C_2H_5, 61, 113,5—115, сп.; *изо*-C_3H_7, 50, 112,5—113,5, сп.; C_5H_{11}, 62, 60,5—61,5, сп.; C_6H_{13}, 52, 77,5—78,5, сп.; C_7H_{15}, 57, 55—56, сп.; C_8H_{17}, 48, 73—74,5, сп.; C_9H_{19}, 46, 60,5—62, сп.; $C_{10}H_{21}$, 50, 68,5—69,5, сп.; HOC_2H_4, 53, 119,5—120,5, сп.; $CH_3OC_2H_4$, 65, 116,5—117,5, сп.; $C_2H_5OC_2H_4$, 64, 107,5—108,5, сп.; $C_4H_9OC_2H_4$, 49, 92—93, сп.; $C_6H_5COCH_2$, 93, 167,5—169, **I**; *n*-$BrC_6H_4COCH_2$, 87, 179—180, **I**-ацетон; и следующие **V**: C_2H_5, 80, 135, сп.; *изо*-C_3H_7, 80, 121, сп.; *изо*-C_5H_{11}, 84, 107, сп.; C_6H_{13}, 67, 118, сп.; C_7H_{15}, 79, 99, сп.; C_8H_{17}, 71, 105, сп.; C_9H_{19}, 50, 87, сп.; $C_{10}H_{21}$, 60, 101, сп.; $CH_2{=}{=}CHCH_2$, 78, 134, сп.; $C_6H_5CH_2$, 95, 145, сп.; HOC_2H_4, 67,

176, ацетон; $CH_3OC_2H_4$, 73, 135, сп.; $C_2H_5OC_2H_4$, 52, 107, CH_3OH; $C_2H_5OOCCH_2$, 80, 149, CH_3OH. При действии на Na-соль **IVa** $C_2H_4Br_2$ образуется 1,2-*бис*-(5-*о*-оксибензилиденамино-2-тиотиазолил)-этан, т. пл. 212,5—213,5°. При ацетилировании **IVa** горячим $(CH_3CO)_2O$ получают 5-*о*-ацетоксибензилиденамино-2-ацетилтиотиазол, т. разл. 197,5—198,5°. 5-*о*-оксибензилиденамино-2-оксиэтилтиотиазол (т. пл. 106,5—108°) с холодным $(CH_3CO)_2O$ образует моноацетильное производное, а с горячим $(CH_3CO)_2O$ — 5-*о*-ацетоксибензилиденамино-2-(2-ацетоксиэтил)-тиотиазол, т. пл. 98,5—100,5°. Сообщение 100 см. РЖХим, 1957, 51304. Ю. Розанова

60615. Реакция ариллитиевых соединений с эфирами фосфорной кислоты. Уилланс (Reaction of aryllithium compounds with phosphate esters. Willans J. L.), Chemistry and Industry, 1957, № 8, 235—236 (англ.)

При добавлении 1 моля $(C_2H_5O)_2POCl$ к 3 молям C_6H_5Li (**I**) получена $(C_6H_5)_3PO$ (**II**) с выходом 80%. Из триэтилфосфита и **I** образуется трифенилфосфин (80%), а из триалкилфосфатов и **I** 85% **II**. При взаимодействии $(\textit{н}\text{-}C_4H_9O)_2POH$ с **I** или *п*-$CH_3OC_6H_4Li$ с последующим окислением щел. водн. р-ром H_2O_2 выделены соответственно дифенилфосфиновая к-та, выход 65%, и ди-(*п*-метоксифенил)-фосфиновая к-та, выход 34%. Из $(C_2H_5O)_2POH$ и *о*-$CH_3OC_6H_4Li$ получено 59% ди-(*о*-метоксифенил)-фосфинистой к-ты, т. пл. 135—136°, окисленной в ди-(*о*-метоксифенил)-фосфиновую к-ту, с выходом 94%. А. Берлин

60616. Способность производных 1-замещенных гидринденов к реакции с литием. Лора-Тамайо, Диас-Роблес (La reaccionabilidad con litio de derivados 1-sustituidos de hidrindeno. Lora-Tamayo M., Díaz Robles N.), An. Real Soc. esp. fis. y quim., 1956, **B52**, № 2, 117—122 (исп.; рез. англ.)

4-хлоргидриндон (**I**) не реагирует в обычных условиях (кипячение с отгонкой в C_6H_6 в присутствии *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$) с этиленгликолем; в зависимости от времени нагревания образуются димер **I** (за 16 час.), т. пл. 195° или полимер (за 48 час.), т. пл. > 320° (из ксилола). Не удается получить диоксолан **I** и обменной р-цией с диоксоланом окиси мезитила (тетрагидрофуран, капля конц. H_2SO_4, ~20°, 18 час.), так как **I** не реагирует в этих условиях. **I** не реагирует также с этилендитиолом в CH_3COOH в присутствии BF_3. При р-ции **I** с $HCOOC_2H_5$ (~20°, 8 дней) образуется, повидимому, кеталь. Однако он через несколько часов разлагается с выделением **I**. Поскольку CO-группу **I** и 4-бромгидриндона (**II**) не удалось защитить путем образования кеталей, диоксоланов или тиодиоксоланов, **I** и **II** восстановлены соответственно до 4-хлор-1-оксигидриндена (**III**) и 4-бром-1-оксигидриндена (**IV**), последние превращены в 4-хлор-1-метоксигидринден (**V**) и 4-бром-1-метоксигидринден (**VI**). С целью синтеза 4-винилгидриндена изучена р-ция **V** и **VI** с Li и окисью этилена (условия см. An. Real soc. esp. fis. y quim., 1952, **48B**, 693). Однако в результате получен не ожидаемый гидринденилэтанол, а 1-метоксигидринден (в случае **V**) и смесь 1-метил-1-окси-4-бромгидриндена **III**, *п*-нитробензоат (ПНБ), т. пл. 150—151° и 1-метокси-1-β-оксиэтилоксигидриндена, ПНБ, т. пл. 91°. Образование **VII** объяснено перегруппировкой CH_3O-группы у Li-производного **VI** (Li в положении 1). К р-ру 20 *г* **I** в абс. эфире прибавляют 2 часа 2,3 *г* $LiAlH_4$ в абс. эфире, нагревают 15 мин. на водяной бане, разлагают разб. H_2SO_4, декантируют эфирный слой, сушат и выпаривают досуха. Возгонкой остатка при 0,5 *мм* получают **III**, выход 90—95%, т. пл. 67°; ПНБ, т. пл. 148° (из сп.). Аналогично получен **IV**, т. пл. 72°, ПНБ, т. пл. 147°. 3-часовым кипячением смеси 5 *г* **III**, 7 *г* Ag_2O и 100 *г* CH_3J с последующим разбавлением эфиром, фильтрованием и перегонкой на колонке получают **V**, т. кип. 60°/0,5 *мм*, побочно образуется 4-хлоринден. Так же получен **VI**, т. кип. 106°/0,7 *мм*. При ведении р-ции 18 час. образуется не **VI**, а 4-бромгидриндон, т. пл. 95—96°, и 4-броминден, бромирование последнего в $CHCl_3$ дало 1,2,4-триброминден, т. пл. 82°. Ф. Величко

60617. О метилсеребре. Коста, Камус (Sull'argento metile. Costa Giacomo, Camus Annamaria), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 1—3, 77—86 (итал.)

Изучалась р-ция $AgNO_3$ (**I**) с $Pb(CH_3)_4$ (**II**) в абс. спирте и соотношения между компонентами р-ции при различных т-рах. При —78° вне зависимости от соотношения **I** : **II** образует стабильный желтый осадок состава $2AgCH_3 \cdot AgNO_3$, который промывался абс. спиртом или жидкой смесью пропан-пропилен и отделялся центрифугированием при —78°. При 0° и при ~ 20° в избытке **I** несколько групп CH_3 в **II** замещаются на группы NO_3. При недостатке **I** вплоть до **I** : **II** ≃ 2 протекает р-ция: $\mathbf{I} + \mathbf{II} \rightarrow AgCH_3$ (**III**) + $Pb(CH_3)_3NO_3$. Изучена скорость разложения (СР) твердого **III** при т-рах выше —78°. В реакционной смеси при повышении т-ры дополнительно образуется **III** и СР **III** зависит от соотношения **I** : **II**; СР центрифугированного осадка не зависит от соотношения **I** : **II**. При разложении **III** образуется этан. С. Самойлов

60618. Новые борорганические соединения. Крюэрке (Neue Organo-borverbindungen. Krüerke Ulrich), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 6, 364—365 (нем.)

При взаимодействии галогенидов бора с избытком $C_6H_5C{\equiv}CNa$ (**I**) образуется $(C_6H_5C{\equiv}C)_4BNa$ (**II**). С BCl_3 или BBr_3 р-цию ведут в бензине при —60° для уменьшения кол-ва темно-окрашенных полимерных продуктов. Р-цию с BF_3 можно проводить в кипящем эфире, выход до 20%. По-видимому, р-ция идет в две стадии: вначале образуется $(C_6H_5C{\equiv}C)_3B$, присоединяющий затем молекулу **I** с образованием **II**. Из реакционной смеси извлекают **II** тетрагидрофураном (**III**) или эфиром. **I** кристаллизуется из **III** с 3 молекулами р-рителя; на воздухе теряет 2 молекулы **III**, третья отщепляется лишь при 80° в вакууме. В 1 *л* абс. эфира растворяется 6 ммолей **II**. Из CH_3OH **II** кристаллизуется с 2 молекулами р-рителя. **II** растворяется в воде, кристаллизуется из HCl с 3 или 4 молекулами воды. При подкислении водн. р-ра **II** разлагается на $B(OH)_3$, $C_6H_5C{\equiv}CH$ и NaCl; при pH 2 разложение начинается через 4 мин., при pH 1,3 — через несколько секунд. **II** термически устойчив до ~300°. И. Слоним

60619. Расщепление алкилаллиловых эфиров хлористым бором. Джеррард, Лапперт, Силвер (The fission of alkyl allyl ethers by boron trichloride. Gerrard W., Lappert M. F., Silver H. B.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4987—4988 (англ.)

При действии 1 моля BCl_3 на 2 моля $CH_2{=}CHCH_2OR$ (**Iа—д**, где **а** $R = C_3H_7$, **б** $R = \textit{изо}\text{-}C_3H_7$, **в** $R = C_4H_9$, **г** $R = \textit{втор}\text{-}C_4H_9$, **д** $R = \textit{трет}\text{-}C_4H_9$) в *н*-пентане или без р-рителя при —80° **I** расщепляются различным образом: из **Iа** и **Iв** выделены соответственно $(C_3H_7O)_2BCl$ (**II**) и $C_4H_9OBCl_2$ (**III**), из **Iб**, **г**, **д** образуются насыщ. хлористые алкилы и $(CH_2{=}CHCH_2O)_2BCl$, превращенный затем при нагревании (1—3 часа, 110—140°) в $(CH_2{=}CHCH_2O)_3B$ (**IV**), т. кип. 72°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4285, B_2O_3 и $CH_2{=}CHCH_2Cl$. Из **I** получено 84% **II**, из **Iв** 90% **III**, а из **Iб**, **г**, **д** — соответственно 74, 91 и 79% **IV**. Сделан вывод, что по способности отталкивать электроны аллильная группа занимает среднее место между первичной и вторичной алкильными группами. А. Берлин

60620. Исследование превращений пинаконов с замещенными ацетиленовыми остатками. XII. Действие уксуснокислой ртути на несимметричный диметилфенилфенилацетиленилэтиленгликоль. Венус-Данилова Э. Д., Фабрицы А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 7, 1901—1906

При нагревании до 80° в течение 2,5—5 час. $C_6H_5C{\equiv}$

$\equiv CC(C_6H_5)(OH)C(CH_3)_2OH$ (**I**) с $Hg(OCOCH_3)_2$ в 60%-ной CH_3COOH или спирте получен один и тот же продукт, вероятно, неочищ., 2-метил-3,5-дифенил-4-ацетмеркурпентен-3-ол-3-он-5 (**II**), выход 83,5—100%, т. пл. 104—116°, 2,4-динитрофенилгидразон (**III**), т. разл. 144—145°. При действии HCl-газа на эфирный р-р **II** выпадает ртутный комплекс 5,5-диметил-2,4-дифенил-2-оксидигидрофурана-2,5 в виде гидрата, т. пл. 160—161° (разл.), и 2-оксидигидрофуран-2,5 (**IV**). При действии $CaCl_2$ на **II** в спирте образуется, по-видимому, 4-ди-(2-метил-3,5-дифенилпентен-3-ол-2-он-5)-ртуть (**V**), т. пл. 154—155°. 20%-ная H_2SO_4 разлагает **II** с образованием **IV**, т. пл. 99—100°. Аналогично **II** из 5,5-диметил-2,4-дифенил-2-оксидигидрофурана-2,5 получен с выходом 96% 5,5-диметил-2,4-дифенил-3-ацетмеркур-2-оксидигидрофуран-2,5 (**VI**), т. пл. 99—105°, с 2,4-динитрофенилгидразином дающий **III**. При действии $CaCl_2$ в CH_3OH на **VI** образуется не **V**, а в-во с т. пл. 200—202°, идентичное продукту действия NH_3 на Hg-органич. в-во из **I** и $HgCl_2$. Сообщ. XI см. РЖХим, 1957, 26883. Ф. Величко

60621. Кремнийорганические соединения с функциональными группами у углерода. Джордж, Пробер, Эллиотт (Carbon-functional silicones. George P. D., Prober M., Elliott J. R.), Chem. Revs, 1956, 56, № 6, 1065—1219 (англ.)

Подробный обзор. Библ. 555 назв. Я. К.

60622. Присоединение гидридов кремния к олефиновым двойным связям. Часть II. Применение в качестве катализаторов металлов VIII группы. Спейер, Вебстер, Барнес (The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. Part II. The use of group VIII metal catalysts. Speier John L., Webster James A., Barnes Garrett H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 974—979 (англ.)

Изучено присоединение $HSiCl_3$ (**I**), CH_3SiHCl_2 (**II**), $(CH_3)_2SiHCl$ (**III**), $C_6H_5SiHCl_2$ (**IV**), $(CH_3)_2HSiOSiH(CH_3)_2$ (**V**) и $(C_2H_5O)_2SiHCH_3$ (**VI**) к олефинам по двойной связи в присутствии $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, K_2PtCl_4, Pt/C, Pt-черни, $RuCl_3$ и $IrCl_3$ как катализаторов (КР). Активность КР проверена на р-циях пентена-1 (**VII**), пентена-2 (**VIII**) и циклогексена (**IX**) с **II** при 100°. Продуктом экзотермич. р-ции **VII** и **VIII** с **II** является $(н\text{-}C_5H_{11})(CH_3)SiCl_2$ (**X**), т. кип. 169—171°, $n^{25}D$ 1,4323—1,4333, d_4^{25} 0,999—1,013; выход **X** зависит от КР (перечисляются олефин, КР, кол-во КР в молях на 1 моль олефина $\cdot 10^4$, время р-ции в час., выход **X** в %): **VII**, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 0,005, 0,5, 93; **VII**, 0,06%-ная Pt/C, 0,02, 1,25, 84; **VII**, Pt-чернь, 12,5, 6, 92; **VII**, K_2PtCl_4, 0,1, 17, 65; **VII**, $RuCl_3$, 25, 17, 77; **VII**, $IrCl_3$, 25, 17,50; **VIII**, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 0,5, 0,5, 89; **VIII**, 1%-ная Pt/C, 10, 20, 56; **VIII**, K_2PtCl_4, 6,25, 20, 65; **VIII**, $RuCl_3$, 12,5, 20, 55. **X** действием CH_3MgBr превращен в $(C_5H_{11})Si(CH_3)_3$ (**Xa**) (здесь и далее при описании в-в указан выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}), 80, 138,9/740, 1,4069, 0,727. Взаимодействие **VII** и **VIII** с **I** в присутствии $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ приводит к $C_5H_{11}SiCl_3$ (**XI**), 167—171/760, 1,4372, 1,130. Метилированием **XI** получен **Xa**. Нагреванием смеси 0,2 моля **IX**, 0,2 моля **II** и 0,05 *мл* 0,1 *М* $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в *изо*-C_3H_7OH (100°, 20 час.) получен $(цис\text{-}C_6H_{11})(CH_3)SiCl_2$, 100, 201—202/760, 1,4696, 1,09. При р-ции 3 молей $CH_2{=}CHCH_2OCOCH_3$ (**XII**) с 2,1 моля **IV** в присутствии 1,5 *г* 0,06%-ной Pt/C (120—125°, ~80 мин.) выделен $C_6H_5Si(Cl_2)CH_2CH_2CH_2OCOCH_3$, 61, 153/4, 1,5107, 1,188, при гидролизе которого в C_6H_6 образуется вязкий полимер $[OC_6H_5Si(CH_2)_3OCOCH_3]_n$, $n^{25}D$ 1,5243, d_4^{25} 1,159 Аналогично из 0,5 моля **XII**, **VI** и 0,5 *г* 0,06%-ной Pt/C (120°, 1 час) получен $(C_2H_5O)_2(CH_3)SiC_3H_6OCOCH_3$, 59, 145/49, 1,4163, 0,9622; из 21,2 моля **XII**, 23,5 моля **II** и 9 *г* 0,06%-ной Pt/C (95°, 5 час.) получен $CH_3Si(Cl_2)CH_2CH_2CH_2OCOCH_3$ (**XIII**), 97, 142/73, 1,4434, 1,151. При гидролизе р-ра **XIII** в толуоле образуется жидкий полисилоксан $[O(CH_3)_2Si(CH_2)_3OCOCH_3]_n$, $n^{25}D$ 1,4471, d_4^{25} 1,104, в спирт. щелочи образуется резиноподобный гель $[O(CH_3)Si(CH_2)_3OH]_n$. Из продуктов р-ции 1,7 моля **XII** и 0,75 моля **V** (75—125°, 30 час.) выделены $(CH_3)_2CH_3COOSiOSi(CH_3)_2(CH_2)_3OCOCH_3'$, 28, 149/25, 1,4180, 0,9906, и $O[Si(CH_3)_2(CH_2)_3OCOCH_3]_2$ (**XIV**), 29, 179/15, 1,4322, 0,9732. Кипячением 10 молей **XII**, 11 молей **III** и 4 *г* 1%-ной Pt/C 5,5 часа получен $(CH_3)_2Si(Cl)(CH_2)_3OCOCH_3$, 86, 108—109/25, 1,4342, 1,018, и после его гидролиза — **XIV**, выход 91%. При нагревании 10 молей $CH_2{=}CHOCOCH_3$, 11 молей **II** и 2,8 *мл* 0,12 *М* р-ра $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в спирте (140°, 6,5 час.) образуется $CH_3Si(Cl_2)CH_2CH_2OCOCH_3$ (**XV**), 71%, 117/62, 1,4390, 1,177. Р-цией **XV** с избытком CH_3MgBr синтезирован $(CH_3)_3SiCH_2CH_2OH$, 68, 95/100, 1,4220, 0,8254, 3,5-динитробензоат, т. пл. 66° (из сп.). При взаимодействии 0,7 моля стирола с 0,78 моля **II** и 0,3 *г* 0,06%-ной Pt/C (90°, 5 час.) образуется $CH_3Si(Cl_2)CH_2CH_2C_6H_5$, 83, 125—126/20, 1,5129, 1,125, метилирование его приводит к $C_6H_5CH_2CH_2Si(CH_3)_3$, 90, 102/20, 1,4879, 0,8643. При взаимодействии 0,25 моля **II** и 0,2 моля метилового эфира *цис*-бицикло-(2,2,1)-гептен-5-карбоновой-2 к-ты в присутствии $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ при 100° (3,5 часа) образуется метиловый эфир метилдихлорсилилбицикло-(2,2,1)-гептилкарбоновой к-ты, 28, 139/6, 1,4912, 1,210. При нагревании смеси 5,81 моля $CH_2{=}CHCOOCH_3$, 10 молей **II** и 10 *г* 0,06%-ной Pt/C (120—125°, 16 час.) образуются 2 изомера: $CH_3Si(Cl_2)CH(CH_3)COOCH_3$ (**XVI**), 80—80,5/25, 1,4382, 1,173 и $CH_3Si(Cl_2)CH_2CH_2COOCH_3$ (**XVII**), 98,5/25, 1,4439, 1,187; общий выход **XVI** и **XVII** 52%. Совместный гидролиз 0,3 моля **XVII** и 2,04 моля $(CH_3)_3SiCl$ в толуоле или эфире приводит к $[(CH_3)_3SiO]_2Si(CH_3)CH_2CH_2COOCH_3$, 25, 122—123/20, 1,4081, 0,9177. Аналогично из **XVI** получен $[(CH_3)_3SiO]_2Si(CH_3)CHCH_3COOCH_3$, 27, 113—118/20, 1,4062, 0,9158. При нагревании смеси 2,5 моля метилметакрилата, **II** и 2 *мл* 0,1 *М* р-ра $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в *изо*-C_3H_7OH (80—110°, 1,75 часа) образуется $CH_3Si(Cl_2)CH_2CH(CH_3)COOCH_3$ (**XVIII**), 65, 101/25, 1,4435, 1,151. При гидролизе **XVIII** образуется жидкий полимер, $n^{25}D$ 1,4515, d_4^{25} 1,122; гидролиз **XVIII** в присутствии КОН приводит к смеси $[O(CH_3)SiCH_2CH(CH_3)COOCH_3]_3$, —, ~217/7, 1,4443, 1,103, и $[O(CH_3)SiCH_2CH(CH_3)COOCH_3]_4$, —, ~256/7, 1,4482, 1,114. Р-цией 2,48 моля $CH_2{=}CHCH_2CN$, **II** и $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ при 100—120° получен $CH_3Si(Cl_2)(CH_2)_3CN$ (**XIX**), 70, 132/25, 1,4551, 1,145. При гидролизе **XIX** образуется полимер $H[O(CH_3)SiC_2H_4CH_2CN]_nOH$, $n^{25}D$ 1,4580, d_4^{25} 1,078, умеренно растворимый в C_6H_6. Аналогично из 0,5 моля $CH_2{=}CHCH_2OCH_2CH_2CN$, 0,6 моля **II** и 0,2 *мл* 0,1 *М* р-ра $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (100—120°, 2 часа) получен $CH_3Si(Cl_2)(CH_2)_3O(CH_3)_2CN$, 78, 158—164/11—13, 1,4571, 1,137, при гидролизе которого образуется $[O(CH_3)Si(CH_2)_3O(CH_2)_2CN]_n$, $n^{25}D$ 1,4620. При присоединении 3,77 моля **II** к 3 молям 4-винилциклогексену в присутствии 1,5 *г* 0,06%-ной Pt/C (100°, 23 часа) образуется [2-(циклогексен-4-ил)-этил]-метилдихлорсилан, 81, 110/10, 1,4806, 1,073, дающий при гидролизе полисилоксан, $n^{25}D$ 1,4902, d_4^{25} 1,016. Добавлением 0,55 моля **V** к 1 молю 2-винил-4-метил-1,3-диоксолана (**XX**) в присутствии $3{,}10^{-5}$ моля $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (115°, 0,5 часа) получен тетраметилдисилоксан - 1,3 - *бис*-(2-этил-4-метил-1,3-диоксолан), 64, 134—139/2, 1,4400-1,4420, 0,980—0,987. Аналогично из 0,5 моля **XX**, 0,56 моля **VI** и 0,5 *г* 0,06%-ной Pt/C (110—120°, 1 час; 120—140°, 0,5 часа) получен 2-[2-(диэтоксиметилсилил)-этил]-4-метил-1,3-диоксолан, 66, 126/15, 1,4241, 0,9697. Во всех р-циях с участием аллильных соединений и изопропенилацетата побочно образуется пропилен с выходами 25—63,5% за счет р-ции: $\equiv SiH + C_3H_5X \rightarrow \equiv SiX + C_3H_6$. Обсуждается механизм присоединения гидридов Si к олефиновым соединениям. Часть I см. РЖХим, 1957, 30685. Г. Моцарев

60623. Синтез некоторых алифатических кремнийорганических дикарбоновых кислот. III. Эберсон (The synthesis of some aliphatic organosilicon dicarboxylic acids. III. Eberson Lennart), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 4, 629—632 (англ.)

Электролизом (30°, 1,5 *а*, площадь Pt-анода 3 *см*², катода 50 *см*²) 0,1 моля $(CH_3)_3SiCH_2CH(COOH)COOC_2H_5$ (I) в абс. CH_3OH с добавкой 2 *г* KOH синтезирован $(CH_3)_3SiCH_2CH(COOC_2H_5)CH(COOC_2H_5)CH_2Si(CH_3)_3$ (**II**, **III**—свободная к-та), выход 40%, т. кип. 136—138°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4448, d_4^{20} 0,9363. При кипячении 24 часа **II** с 10%-ным спирт. KOH с последующим разбавлением водой, отгонкой спирта и подкислением 5 н. HCl получена смесь диастереоизомеров **III а—б**, разделенных кристаллизацией из ацетона, выход **IIIa** 34%, т. пл. 242—244° (разл.; из водн. CH_3COOH), выход **IIIб** 32%, т. пл. 160—162°. Нагреванием 20 час. с CH_3COCl из **IIIa** получен ангидрид (**IVa**), т. пл. 74—76° (из петр. эф.), а из **IIIб** — ангидрид (**IVб**), т. кип. 130—135°/12 *мм*. Гидролизом **IV а—б** получены соответственно **III а—б**. При нагревании **III а—б** до 250° 15 мин. в обоих случаях образуется **IVб**. Из эквимолярных кол-в $(CH_3)_3SiCH_2CH(COOC_2H_5)_2$ и KOH в абс. спирте (2 часа, ~20°) после разбавления водой, отгонки р-рителя, экстракции эфиром, подкисления водн. слоя конц. HCl, повторной экстракции эфиром получен **I**, выход неочищ. 85%. Очистить **I** перегонкой или регенерацией из Ca-соли не удалось. При нагревании > 120° **I** превращается в $(CH_3)_3Si(CH_2)_2COOC_2H_5$. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 44607. Ф. Величко

60624. Промоторы для капельной конденсации пара. Часть III. Синтез соединений кремния и фосфора. Блэкман, Дьюар (Promoters for the dropwise condesation of steam. Part III. Preparation of silicon and phosphorus compounds. Blackman L. C. F., Dewar M. J. S.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 169—171 (англ.)

По описанному методу (см. часть II, РЖХим, 1957, 51165) взаимодействием $(CH_3)_nSiCl_{4-n}$, $C_{12}H_{25}SiCl_3$, PCl_3, $POCl_3$, $PSCl_3$ или $(Br_2PS)_2S$ с *н*-$C_{12}H_{25}SNa$ (I) или C_2H_5SNa в эфире синтезированы соединения $(CH_3)_n$-$Si(SC_{12}H_{25})_{4-n}$ (**II**), $C_{12}H_{25}Si(SC_2H_5)_3$ (**III**), $C_{12}H_{25}Si(SC_{12}H_{25})_3$ (**IV**), $P(SC_{12}H_{25})_3$ (**V**), $PO(SC_{12}H_{25})_3$ (**VI**), $PS(SC_{12}H_{25})_3$ (**VII**) и $[(C_{12}H_{25}S)_2PS]_2$ (**VIII**). Ниже перечислены полученное в-во, кол-во исходного в-ва в *г*, выход продукта в *г*, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): **II** (*n* = 1), 3,4, 12,4, 220—240/10⁻⁴, 33—34; **II** (*n* = 2), 4,7 13,5, 210/10⁻², 29,5—30; **II** (*n* = 3), 7,4, 14,9, 210—215/0,1, —, $n^{20}D$ 1,4750; **II** (*n* = 0), 7,8, 29, —, 43—44; **III**, 15, 14,5, 188/2,5, —, $n^{20}D$ 1,5133; **IV**, 30,4, 57, 130—140/10⁻², ~12—14, $n^{20}D$ 1,4825; **V**, 8,2, 23, —, 29,5—30°, комплекс с HgJ_2 (KHg), т. пл. 162—163°; **VI**, 5, 11,9, —, 26—27, KHg, т. пл. 162—164°; **VII**, 9, 25, —, ~15, $n^{20}D$ 1,5051, KHg, т. пл. 162—163°; **VIII**, 7, 25, —, ~5—8, $n^{20}D$ 1,5020, комплекс с 2 молями HgJ_2 (ДК), т. пл. 162—163°. 19,1 *г* $(Br_2PS)_2S$ и 43,2 *г* октадеканола (**IX**) кипятят 20 час. в смеси 200 *мл* толуола и 12,7 *г* пиридина, фильтрат упаривают в вакууме, получено 33 *г* $[(C_{18}H_{37}O)_2PS]_2$, т. пл. 34—34,5°; ДК, т. пл. 150—152°. Из 1 моля P_2S_5 и 4 молей **IX** кипячением 22 часа в 130 *мл* толуола синтезирован $HSP(S)(OC_{18}H_{37})_2$, т. пл. 54—54,5°. Из 1 моля P_2S_5 и 6 молей **IX** образуется $C_{18}H_{37}OSP(S)$-$(OC_{18}H_{37})_2$, т. пл. 59—60°. Ф. Величко

60625. Расщепление *сим*-дифенилдисилоксана металлоорганическими соединениями. Харви, Неберголл, Пик (The cleavage of *sym*-diphenyldisiloxane by organometallic compounds. Harvey Mack C., Nebergall William H., Peake John S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1437—1439 (англ.)

Изучено расщепление $(C_6H_5SiH_2)_2O$ (I) Li- и Mg-органич. соединениями и $LiAlH_4$. Для получения **I** к р-ру 8 молей $LiAlH_4$ в 6 *л* эфира прибавляют р-р 8 молей $C_6H_5SiCl_3$ в 1 *л* эфира и через 12 час. смесь гидролизуют водой, из эфирного слоя выделен $C_6H_5SiH_3$ (**II**), выход 67%, т. кип. 120°/750 *мм*. В эфирный р-р 1 моля **II** пропускают 13,5 часа безводн. HBr и получают $C_6H_5SiH_2Br$ (**III**), выход 95%, т. кип. 70°/17 *мм*. Эфирный р-р 1 моля **III** выливают на лед и из органич. слоя выделяют **I**, выход 78%, т. кип. 86—90°/0,15 *мм*, $n^{25}D$ 1,541. Побочно образуется циклич. $(C_6H_5SiHO)_3$ (**IV**), выход 8%, т. кип. 140—150°/0,07 *мм*, $n^{25}D$ 1,566. **I** реагирует с RLi по схеме: $I + 5RLi \rightarrow C_6H_5SiR_3 + C_6H_5SiR_2OLi + 4LiH$. К 400 *мл* эфирного р-ра CH_3Li (из 0,33 моля CH_3J и избытка Li) прибавляют эфирный р-р 0,044 моля **I**, через 3 часа (20°) выливают на лед, выделен $C_6H_5Si(CH_3)_3$, выход 43%, т. кип. 30°/1,5 *мм*, 166—167°/749 *мм*, и $[C_6H_5Si(CH_3)_2]_2O$ выход 38%, т. кип. 110°/2 *мм*. Аналогично р-цией 0,007 моля **I** с C_6H_5Li (из 0,1 моля C_6H_5Br) получен $(C_6H_5)_4Si$ (**V**), выход 87%, т. пл. 234°, и $(C_6H_5)_3SiOH$, выход 79%, т. пл. 150°. Р-ция **I** с RMgX протекает в сторону образования $C_6H_5SiH_2R$ и $C_6H_5SiH_2OMgX$ или же $C_6H_5SiH_3$ и $C_6H_5SiHROMgX$. К 200 *мл* эфирного р-ра CH_3MgJ (из 0,5 моля CH_3J) прибавляют 0,2 моля **I**, кипятят 1 час и выделяют 14 *г* **II**, $C_6H_5SiH_2CH_3$ и 15,5 *г* $(C_6H_5SiHCH_3)_2O$, т. кип. 96—100°/0,25 *мм*, 80°/0,12 *мм*, $n^{25}D$ 1,519; обработка продуктов р-ции C_6H_5Li (из 0,7 моля C_6H_5Br) и гидролиз смеси приводят к $CH_3Si(C_6H_5)_3$ (7,9 *г*) и **V** (33 *г*). В тех же условиях из 0,2 моля **I** и C_2H_5MgBr (из 0,5 моля C_2H_5Br) получен **II**, $C_6H_5SiH_2C_2H_5$ и $(C_6H_5SiHC_2H_5)_2O$, выход 12 *г*, т. кип. 140—200°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,523. Из 0,1 моля **I** и эфирного р-ра C_6H_5MgBr (из 0,4 моля C_2H_5Br) получен **II**, $C_6H_5SiH_2C_2H_5$ и $(C_6H_5SiHC_2H_5)_2O$, т. кип. 168°/0,02 *мм*, $n^{25}D$ 1,566. При взаимодействии 0,1 моля **I** с $C_6H_5CH_2MgCl$ (из 0,5 моля $C_6H_5CH_2Cl$) после гидролиза продуктов р-ции выделены **II** и $C_6H_5SiH_2$-$CH_2C_6H_5$, при действии на которые C_6H_5Li получены соответственно **V** (7 *г*) и $C_6H_5CH_2Si(C_6H_5)_3$ (15 *г*), т. пл. 96—97° (из сп.). Побочно образуются толуол и C_6H_5-$CH_2CH_2C_6H_5$. 0,02 моля **I** добавляют к эфирному р-ру 0,7 моля $LiAlH_4$, через 2 часа (20°) выливают в смесь льда и разб. HCl, из эфирного слоя выделяют **II**, выход 59%, т. кип. 119°/740,3 *мм*. Г. Моцарев

60626. Мономерные кремнийорганические соединения с высокой термической стабильностью. Гилман, Гудман (Some monomeric organosilicon compounds of high thermal stability. Gilman Henry, Goodman Jack J.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 45—47 (англ.)

Описан синтез $(C_6H_5)_3SiR$ (I), $(C_6H_5)_2SiR_2$ (II), C_6H_5-SiR_3 (III), $C_{12}H_{25}SiR_3$ (IV), $HSiR_3$ (V) и SiR_4 (VI), где R = *п*-$C_6H_5OC_6H_4$ (**а**), *м*-$CH_3C_6H_4$ (**б**), *м*-$CF_3C_6H_4$ (**в**) и *п*-$(CH_3)_3SiC_6H_4$ (**г**), обладающих высокой термич. стабильностью. К 105 *мл* эфир. р-ра 0,09 моля C_4H_9Li (**VII**) добавляют 75 *мл* эфир. р-ра 0,09 моля *п*-$BrC_6H_4OC_6H_5$ (**VIII**) (—15°) и 50 *мл* эфир. р-ра 0,038 моля $(C_6H_5)_2$-$SiCl_2$ (**IX**), через 12 час. (20°) после гидролиза смеси из эфир. слоя выделен **IIa**, выход 36,8%, т. пл. 162—163° (из диоксана-сп.), т. исп. 505—510° (ср. РЖХим, 1956, 39605). Аналогично из 0,09 моля **VIII**, 0,0895 моля **VII** и 0,025 моля $C_6H_5SiCl_3$ получен **IIIa**, выход 67,1%, т. пл. 149—150° (из диоксана-сп.), т. исп. 530—533°; из 0,09 моля **VII**, 0,095 моля **VIII** и 0,02 моля $SiCl_4$ (**VIa**), выход 58,3%, т. пл. 204° (из $CH_3COOC_2H_5$), т. исп. 550—560°. Кипячение 0,187 моля **VII**, 0,19 моля **VIII** и 0,057 моля *н*-$C_{12}H_{25}SiCl_3$ (18 час.) приводит (после гидролиза) к **IVa**, выход 25,2%, т. кип. 315—320°/0,004 *мм*, т. исп. 423—425°. К эфир. р-ру 0,087 моля **VII** добавляют при —15° эфир. р-р 19,5 *г* *м*-$CF_3C_6H_4Br$ (**X**) и эфир. р-р 0,035 моля **IX**, смесь кипятят 24 часа, после гидролиза из эфир. слоя выделен (здесь и далее при описании синтезов перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °C, т. исп. в °C): **IIв**, 56, 97—98 (из CH_3OH), 375—380.

Аналогично получены **Iв**, 43,4, 81 (из CH_3OH), 370—374; **VIв**, 41,7, 102—103 (из петр. эф.), 362; **Iб**, 77, 150—151 (из петр. эф.), 430, **IIб**, 76,5, 119—120 (из смеси сп.-бзл.), 435; **IIIб**, 76, 128—129, 420—425; **VIб** 65, 155—156, 435—438. К эфир. р-ру 0,06 моля $HSiCl_3$ добавляют при 0° эфир. р-р *м*-$CF_3C_6H_4MgBr$ (из 0,25 моля **X**), выделен **Vв**, выход 92,2%, т. кип. 147—150°/0,05 *мм*, т. исп. 322—325°, $n^{20}D$ 1,4948, d_{20}^{20} 1,3500. Аналогично взаимодействием *п*-$(CH_3)_3SiC_6H_4MgBr$ (из 0,75 моля $(CH_3)_3Si$-C_6H_4Br-*п*) и 0,2 моля $HSiCl_3$ в эфире получен **Vг**, 64,8, 159—160 (из сп.-$CH_3COOC_2H_5$), 452—456, **Vв—г** с Li-органич. соединениями не реагируют. При добавлении (0°) к эфир. р-ру $C_{12}H_{25}Li$ (из 0,025 моля *н*-$C_{12}H_{25}Br$) р-ра 0,024 моля **Vг** (кипячение 24 часа) из продуктов р-ции после гидролиза выделено 53,5% исходного **Vг** и вязкое масло (5,2 *г*), которое частично кристаллизуется (т. пл. 63—75°, т. исп. 390—392°). К 250 *мл* эфир. р-ра 0,127 моля флуорена добавляют 150 *мл* эфир. р-ра 0,127 моля C_6H_5Li и 75 *мл* эфир. р-ра 0,05 моля **IX**, после из эфир. слоя выделен **II** (R = 9-флуоренил), 10,6, 270, 455—465 (разл.). Аналогично получен **III** (R = 9-флуоренил), 46,6, 333—334 (из $CH_3COOC_2H_5$-сп.), 410—420 (разл.). В-ва, содержащие 9-флуоренильную группу, нетермостабильны. Г. Моцарев

60627. Кремнийорганические соединения. X. Гидролиз фенилхлорсиланов на окиси алюминия. Бажант, Климент, Ваврушка (Organokřemičité sloučeniny. X. Hydrolysa fenylchlorsilanů na kysličníku hlinitém. Bažant Vladimír, Vavruška Miroslav), Chem. listy, **1956, 50,** № 11, 1786—1788 (чешск.)

Гидролиз фенилхлорсиланов на Al_2O_3 с содержанием воды 3—5% зависит от щелочности Al_2O_3. Время, необходимое для вымывания образовавшихся продуктов, также зависит от р-рителя. На нейтр. Al_2O_3 фенилтрихлорсилан (**I**) гидролизуется с образованием низкомолекулярных фенилполисилоксанов, поддающихся вымыванию эфиром. На сильнощел. Al_2O_3 образуются фенилполисилоксаны или фенилполисилоксаноляты, которые не вымываются петр. эфиром и плохо вымываются эфиром. Из $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (**II**) на сильнощел. Al_2O_3 образуется октафенилциклотетрасилоксан, легко вымываемый эфиром; на нейтр. же Al_2O_3 количественно образуется дифенилсиландиол (**III**). Разработан метод колич. определения посторонних продуктов в **I** или **II**, а также способ получения чистого **III**, выход 79,5%, т. пл. 130°, октафенилциклотетрасилоксана и низкомолекулярных растворимых фенилполисилоксанов. Сообщение IX, см. РЖХим, 1957, 44606. K. Setínek

60628. Изучение кремнийорганических соединений. XXXII. Получение сульфидов и полисульфидов. Минклей, Декер, Пост (Studies in silico-organic compounds. XXXII. The preparation of additional sulfides and polysulfides. Minklei Alfred O., Decker Quintin W., Post Howard W.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 2, 187—189 (англ.)

Получены $(CH_3)_3SiCH_2SR$ (**I**) взаимодействием $(CH_3)_3SiCH_2Br$ (**II**) с RSNa. К р-ру 0,31 моля *н*-$C_6H_{13}SNa$ в 200 *мл* абс. спирта прибавляют в течение 15 мин. 0,21 моля **II**, смесь кипятят 2 часа и выделяют **I** (R = *н*-C_6H_{13}), выход 84%, т. кип. 82°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4560, d_4^{25} 0,8385. Аналогично получены следующие **I** (перечисляются R, кол-ва RSNa и **II** в молях, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): *н*-C_7H_{15}, 0,3, 0,2, 38,8, 84/1, 1,4571, 0,8400; C_6H_5, 0,326, 0,27, 74, 48/0,04, 1,5372, 0,9668; *о*-$CH_3C_6H_4$, 0,299, 0,2, 55,1, 64/0,3, 1,5389, 0,9683; *м*-CH_3-C_6H_4, 0,304, 0,225, 63, 74/0,5, 1,5343, 0,9560; *п*-$CH_3C_6H_4$, 0,307, 0,216, 71, 79/0,06, 1,5343, 0,9557. Описано получение $((CH_3)_3SiCH_2)_2S$ (**III**) и $((CH_3)_3SiCH_2S)_2$ (**IV**). Для получения **III** смесь р-ра C_2H_5ONa (из 0,28 моля Na и 150 *мл* спирта) обрабатывают при охлаждении 0,28 моля $(CH_3)_3SiCH_2SH$ (**V**), добавляют 0,28 моля **II** (15 мин.) и кипятят 2,5 часа, выход **III** 14%, т. кип. 71—73°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4543, d_4^{25} 0,8401. **IV** получен добавлением к смеси 0,2 моля NaOH, 200 *мл* абс. спирта и 0,2 моля **V**, 0,12 моля 34%-ной H_2O_2 при < 25°, через 45 мин. прибавляют 800 *мл* воды, выделен **IV**, выход 16,5%, т. кип. 71—73°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4906, d_4^{25} 0,9203. Побочным продуктом р-ции является **III** (4,2 *г*) (см. РЖХим, 1955, 18790). Г. Моцарев

60629. Получение некоторых производных феноксасилина — кремневого аналога ксантена. Ойта, Гилман (The preparation of some derivatives of phenoxasilin, a silicon analog of zanthene. Oita Katashi, Gilman Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 339—342 (англ.)

Описан синтез 10,10-дифенил-(**I**), 10,10-диметил-(**II**) и 10,10′-спиробифеноксасилинов (**III**). Из 0,1 моля



$(C_6H_5)_2O$ (**IV**) и 0,25 моля *н*-C_4H_9Li в эфирном р-ре (36°, 72 часа) получен (*о*-$LiC_6H_4)_2O$ (**V**), который реагирует с твердой CO_2 с образованием 2,2′-дикарбоксидифенилового эфира, выход 23,4%, т. пл. 227—228° (из $CH_3COC_2H_5$-C_6H_6). К эфирному р-ру **V** (из 0,25 моля **IV** и 0,525 моля *н* C_4H_9Li) добавляют эфирный р-р 0,25 моля $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (**VI**) (1 час 40 мин.), кипятят 10 час, выход **I** 34,4%, т. пл. 178—179° (из петр. эф.-этилацетата). При кипячении 12 час. смеси 0,02 моля **I**, 0,06 моля Li и 50 *мл* диоксана и последующем ее гидролизе образуется *о*-оксифенилтрифенилсилан (**VII**), выход 37,7%, т. пл. 236—239° (из петр. эф.-этилацетата), идентичный продукту, полученному из *о*-HOC_6H_4Li (**VIII**) и $(C_6H_5)_3SiCl$. Аналогично из 0,429 моля **V** и 0,043 моля $(CH_3)_2SiCl_2$ в эфирном р-ре (36°, 4 часа и 20°, 12 час.) получен **II**, выход 25,1%, т. кип. 292—297°, т. пл. 78,5—79° (из сп.-CH_3OH). К эфирному р-ру **V** (из 0,2 моля **IV**) добавляют (2 часа) эфирный р-р 0,1 моля $SiCl_4$, выход **III** 24,8%, т. пл. 284—285° (из бзл.-толуола). Кипятят 0,01 моля **III** с 0,06 моля Li в 50 *мл* диоксана 16 час., после гидролиза выделен *бис*-(*о*-оксифенил)-дифенилсилан (**IX**), выход 17,4%, т. пл. 206—207° (из CCl_4 и петр. эф.). Не удалось получить **IX** из **VIII** и **VI**. К суспензии **VIII** в эфире (из 0,4 моля *н*-C_4H_9Li и 0,2 моля *о*-HOC_6H_4Br) добавляют эфирный р-р 0,075 моля **VI**, смесь кипятят 2 часа, после обычной обработки выделен $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, т. пл. 158—159° (из бзл.-петр. эф.). Приведены частоты ИК-спектров **I—III**, **VII** и **IX**; ИК-спектры **VII** и **IX** близки между собой. Г. Моцарев

60630. Пиррилсиланы. Фриш, Кэри (Pyrrylsilanes. Frisch Kurt C., Kary Roland M.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 9, 931—933 (англ.)

Описано получение пиррилсиланов двумя методами. При действии на пиррилмагнийбромид (**I**) триметилхлорсилана (**II**) и метилхлорсилана (**III**) выделены 2-пиррилтриметилсилан (**IV**) и 2-пиррилметилдихлорсилан (**V**) соответственно. **IV** получен также при действии **II** на пирриллитий (**VI**), синтезированный действием *н*-бутиллития (**VII**) на пиррол (**VIII**). Положение $(CH_3)_3Si$-группы в **IV** подтверждено данными ИК-спектра. Гидролиз **V** сопровождается образованием полимерного силоксана. Приведены кривые ИК-спектров **IV** и **V** сравнительно с **VIII**. К р-ру C_2H_5MgBr (из 218 *г* C_2H_5Br, 48,6 *г* Mg и 500 *мл* эф.) добавляют 132 *г* **VIII** в 150 *мл* эфира и кипятят 2 часа; к половине полученного р-ра **I** добавляют 108,5 *г* **II** в 150 *мл* эфира, поддерживая слабое кипение эфира, затем кипятят 2 часа и из фильтрата выделяют **IV**, выход 52%, т. кип. 149—151°, $n^{24}D$ 1,4670, d_4^{24} 0,875. Аналогично из второй половины р-ра **I** и 149,5 *г* **III** в 250 *мл* эфира получа-

ют V, выход 42%, т. кип. 82°/5,9 *мм*, 67°/4,8 *мм*, 37°/0,25 *мм*. Р-р VII (из 8,6 *г* Li, 68,5 *г* C_4H_9Br и 300 *мл* эф.) приливают к 29,5 *г* VIII в 50 *мл* эфира и перемешивают 1 час; к приготовленной суспензии VI добавляют 43 *г* II в 100 *мл* эфира, кипятят 1 час и выделяют IV, выход 40%. С. Гурвич

60631. Синтезы высших алкилоловянных соединений из сплавов натрий-олово. Зиц, Блицер, Редман, Робинсон (Synthesis of higher alkyltin compounds from sodium-tin alloys. Zietz Joseph R., Jr, Blitzer Sidney M., Redman Horace E., Robinson Gene C.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 60—62 (англ.)

При нагревании в автоклаве *н*-C_4H_9Cl (I), *н*-C_3H_7Cl или *н*-$C_5H_{11}Cl$ со сплавами NaSn (II), NaSn (2% Zn) (III) и $Na_{0,92}K_{0,08}Sn$ (IV) получены смеси R_4Sn (V)-R_3SnCl (VI) (здесь и далее R = C_4H_9) через промежуточные R_2Sn (VII). При действии на смесь, содержащую VII, Cl_2 получены R_2SnCl_2 (VIII), а при пропускании воздуха образуется (R_2SnO) (IX). Смесь V—VI при действии $SnCl_4$ превращается в VIII. Смесь 60 *г* I и 47,8 *г* III нагревают 5 час. при 160—170°, получено 25,7 *г* смеси, содержащей 23,3% Va и 76,7% VIa. Из 60 *г* I и 46,4 *г* IV (160—165°, 4 часа) получено 24,6 *г* смеси Va-VIa, содержащей 53,2% VIa. Из 69 *г* I и 52,2 *г* II (140—155°, 10 час.) получено 37,2 *г* смеси, содержащей 86,1% VIa. При соотношении 2 молей *н*-C_3H_7Cl на 1 *г-атом* Sn в III (160°, 0,3 часа; 140—145°, 4 часа) получена смесь V-VI (R = C_3H_7), содержащая 40,3% Sn. Из *н*-$C_5H_{11}Cl$ и III в тех же отношениях (162°, 4 часа) получена смесь V-VI (R = C_5H_{11}), содержащая 31,6% Sn. При пропускании 2,5 *л* C_2H_5Cl над 3,18 *г* III при 89° под давлением N_2 (173 мин.), с последующим пропусканием воздуха получен IX (R = C_2H_5), выход 45%. Нагревают смесь 62,2 *г* I и 47,7 II 4 часа при 162°. Фильтрат промывают 200 *мл* C_6H_6, пропускают 1,5 часа воздух и отделяют 7,3 *г* IXa, из фильтрата отгоняют I и C_6H_6 и получают смесь Va—VIa, содержащую 48,3 VIa. К смеси 0,0054 моля Va и 0,0711 моля VIa добавляют 0,0411 моля $SnCl_4$ и нагревают (1,5 часа, 160—207°), получен VIIIa, т. пл. 39,5—40°. С. Иоффе

60632. Титановые соли монокарбоновых кислот. I. Попытки синтеза четвертичных мыл титана. II. Реакция этилата и изопропилата титана с уксусным ангидридом. Панде, Мехротра (Titanium salts of mono-carboxylic acids. I. Attempted preparation of titanium tetra-soaps. II. Reaction of titanium isopropoxide and ethoxide with acetic anhydride. Pande K. C., Mehrotra R. C.), Z. anorgan. und allgem. chem., 1957, **290**, № 1-2, 87—100 (англ.)

I. RCOOH (I) [здесь и далее R = CH_3 (а), C_2H_5 (б), C_3H_7 (в), C_4H_9 (г), $C_{11}H_{23}$ (д), $C_{13}H_{27}$ (е), $C_{15}H_{31}$ (ж), $C_{17}H_{35}$ (з)] при кипячении с $Ti(OR)_4$ (II, б, г) и (IIи) (R = *изо*-C_3H_7) дает $(RCOO)_3TiOR$; выделенный в виде димера (III). Из-за пространственных затруднений ввести четвертую RCOO-группу в III не удается. Р-цию ведут 3—5 час. с избытком I в C_6H_6 или толуоле при 110—140° с медленной отгонкой образующейся азеотропной смеси. При отгонке избытка I в вакууме III переходит в $[(RCOO)_3Ti]_2O$ (IV в, г, ж). Так проведены р-ции IIб с I г—е, з; IIи с I а—в, ж, з; IIг с Iз. III не омыляется при нагревании 12 час. с водой до 130° в II в этих условиях замещаются только три R'.

II. При р-ции IIб и с избытком $(CH_3CO)_2$ (V) в C_6H_5 или без р-рителя в указанных условиях образуется IVa. При р-ции IIи с 1—3 молями V (~20°) образуются соответственно (*изо*-$C_3H_7O)_3TiOCOCH_3$, (*изо*-$C_3H_7O)_2Ti(OCOCH_3)_2$ (VI) и эквимолярной смеси *изо*-$C_3H_7OTi(OCOCH_3)_3$ (VII), VI [(*изо*-$C_3H_7OTi(OCOCH_3)_2]_2O$ (VIII). В последнем случае при стоянии реакционной массы или нагревании ее до 60° образуется лишь VIII, что объясняется взаимодействием VI с V и последующей р-цией образующегося при этом VII с VI. Ф. В.

60633. 50 лет арбузовской перегруппировки. Нестеров Л. В. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 42—49

Обзор. Библ. 24 назв. В. Гиляров

60634. Реакция пятихлористого фосфора с амидами кислот. Кирсанов А. В. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 99—111

Обзор работ автора. Библ. 38 назв. В. Гиляров

60635. О взаимодействии триалкилфосфитов с некоторыми органическими кислотами и их ангидридами. Камай Гильм, Кухтин В. А. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 91—97. Дискус., 98

Изложение работ авторов о р-ции $(RO)_3P$ с $CH_2{=}{=}CHCOOH$ и $CH_2{=}C(CH_3)COOH$. См. РЖХим, 1957, 41190. В. Гиляров

60636. Миграция алкила в некоторых замещенных амидах фосфорорганических кислот. Кадоган (Alkyl migration in some organophosphorus amidates. Cadogan J. I. G.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1079—1082 (англ.)

При термич. разложении $(C_2H_5O)_2P(O)NHC_6H_5$ (260°, 30 сек.) образуется смесь, содержащая 85% диэтиланилина (I) и 5% этиланилина (II) частично в виде солей. Механизм р-ции, вероятно, заключается в нуклеофильной атаке атома N на эфирную группу с образованием II за счет разложения промежуточно образующейся соли типа $[(C_2H_5O)_2P({=}O)NHC_2H_5C_6H_5]^+$-$[(C_2H_5O)(O)P({=}O)NHC_6H_5]^-$ и в последующем алкилировании II до I. $RP({=}O)(NHC_6H_5)_2$ (R = CH_3, C_2H_5) устойчивы вследствие невозможности самоалкилирования; в присутствии же $(C_2H_5O)_3PO$ (250°, 30 сек.) с высоким выходом образуется I. $(C_6H_5O)_2P(O)NHC_6H_5$ также устойчив, но с $(C_4H_9O)_3PO$ (250—260°, 1 час) образуется смесь 90% дибутиланилина и 10% бутиланилина. Из $(C_2H_5O)(C_2H_5)P({=}O)NHC_6H_{11}$ (III) (230—240°, 90 мин.) образуются $C_6H_{11}NHC_2H_5$ (27%), $C_6H_{11}N(C_2H_5)_2$ (13%) и $C_2H_5P({=}O)(NHC_6H_{11})_2$ (IV) (4%); при кислотном гидролизе остатка выделен $C_6H_{11}NH_2$ (28%). $(C_2H_5O)_2P({=}O)N(C_2H_5)_2$ (V) и $(C_2H_5O)(C_2H_5)P({=}O)$-$N(C_2H_5)_2$ (VI) термически более устойчивы и при кипячении 18 час. разлагаются на 50% с образованием $(C_2H_5)_3N$. III, т. пл. 75°, получен из $(C_2H_5O)(C_2H_5)POCl$ и $C_6H_{11}NH_2$. IV, т. пл. 160° (из ацетона), синтезирован из $C_2H_5POCl_2$ и $C_6H_{11}NH_2$. V получен из $(C_2H_5O)_2POCl$ и $(C_2H_5)_2NH$, выход 83%, т. кип. 106—108°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4212; VI, т. кип. 127—128°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4368. С. Иоффе

60637. Реакция Виттига. Гу Ду-синь (Wittig 反應 • 顧杜新) , 化學通報 , Хуасюэ тунбао, 1956, № 12, 21—24 (кит.)

Обзор синтезов с участием фосфориленов (в-в типа $R_3P{=}CH_2$). Библ. 11 назв. Ср. РЖХим, 1957, 794. Я. Комиссаров

60638. Возникновение и развитие химии фосфиналкиленов. Виттиг (Ursprung und Entwicklung in der Chemie der Phosphin-alkylene. Wittig G.), Angew. Chem., 1956, 68, № 16, 505—508 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор работ автора в области получения в-в типа $(C_6H_5)_3P{=}CH_2$ и их использования для синтеза в-в с двойными связями. Я. Комиссаров

60639. Фосфинометилены. II. Трифенилфосфиноацилметилены. Рамирес, Дершовиц (Phosphinemethylenes. II. Triphenylphosphineacylmethylenes. Ramirez Fausto, Dershowitz Samuel), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 41—45 (англ.)

При действии р-ра щелочи на $[(C_6H_5)_3PCH_2COR]^+Br^-$ (I а—б) (здесь и далее а R = C_6H_5, б R = CH_3) образуются $(C_6H_5)_3P{=}CHCOR$ (II а, б). II гидролизуются

при кипячении с водн. спиртом, реагируют с C_6H_5CHO (III), при алкилировании дают O-алкильные производные. 8,35 *г* $C_6H_5COCH_2Br$ прибавляют к 10,89 *г* $(C_6H_5)_3P$ в 75 *мл* $CHCl_3$, к фильтрату прибавляют 1 *л* эфира, выход **Iа** 15 *г*, т. пл. 269—271° (из воды), 279—280° (из CH_3OH-этилацетата). 10 *г* $(C_6H_5)P$ и 3,25 *г* CH_3COCH_2Cl в 35 *мл* $CHCl_3$ кипятят 45 мин., выход **Iб** 11,2 *г*, т. пл. 237—238° (из $CHCl_3$-бзл.-петр. эф.). Из 1 *г* **Iа** при кипячении 2 дня с 5%-ным KOH в водн. CH_3OH получено 0,495 *г* $(C_6H_5)_3PO$ (**IV**) и $CH_3COC_6H_5$, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ), выход 0,475 *г*. 7,5 *г* **Iа** встряхивают 15 час. с 300 *мл* 10%-ного Na_2CO_3, осадок обрабатывают 200 *мл* горячего C_6H_6, петр. эфиром осаждают **IIа**, выход 5,8 *г*, т. пл. 178—180°. Аналогично из 1,3 *г* **Iб** (встряхивание 8 час.) получено 1,07 *г* **IIб**, т. пл. 205—206° (из CH_3OH-воды). 0,5 *г* **IIа** встряхивают 30 мин. с 35 *мл* 5%-ной HJ, выход $[(C_6H_5)_3PCH_2COR]^+J^-$ (**Vа**) 0,6 *г*, т. пл. 259—260° (из CH_3OH-этилацетата), 240—242° (из воды). Из 0,3 *г* **IIб** аналогично получено 0,35 *г* (**Vб**), т. пл. 207—209° (из воды). 1 *г* **IIа** в 80 *мл* 30%-ного спирта кипятят 10 час., выделено 0,6 *г* **IV** и $C_6H_5COCH_3$ в виде ДНФГ (0,62 *г*). Кипячением 12 час. 1,1 *г* **IIб** в 40 *мл* воды получено 0,925 *г* **IV**. 3,05 *г* **IIа** и 0,838 *г* **III** в 100 *мл* тетрагидрофурана кипятят 30 час., получают $C_6H_5CH{=}CHCOR$ (**VIа**); ДНФГ, выход 3,1 *г*. 1,1 *г* **IIб** и 0,367 *г* **III** кипятят 48 час. в тетрагидрофуране, выделен (**VIб**) в виде ДНФГ. 0,7 *г* **IIа** кипятят 7 час. с C_2H_5J, осадок встряхивают с 100 *мл* 10%-ного р-ра K_2CO_3 и обрабатывают 30 *мл* C_6H_6, выход $(C_6H_5)_3P^+CH{=}{=}C(OC_2H_5)RJ^-$ (**VIIа**) 0,85 *г*, т. пл. 176—178° (из $CHCl_3$-бзл.-петр. эф.). Из 1 *г* **IIб** и C_2H_5J получено 0,4 *г* (**VIIб**), т. пл. 163—165° (из CH_3OH-этилацетат). Алкилирование **IIа** C_2H_5J в CH_3OH приводит к **Vа** наряду с **VIIа**. 0,5 *г* **VIIа** кипятят 15 час. с 30 *мл* 5%-ной HJ, получено 0,45 *г* **Vа**. Аналогично **VIIб** действием HJ превращен в **Vб**. 4,8 *г* **VIIа** кипятят 15 час. с 5%-ным р-ром KOH в 95%-ном CH_3OH, выделено 2,1 *г* **IV** и α-этоксистирол. Из 7,9 *г* **VIIб** при гидролизе KOH получено 4,05 *г* **IV** и изопропенилэтиловый эфир. Приведены УФ- и ИК-спектры **Iа—б**, **IIа—б**, **Vа**, **VIIа—б** и УФ-спектры **Vб**. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 47786.
Е. Цветков

60640. Фосфорорганические производные этиленимина. Гречкин Н. П. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 243—247

Изложение работы автора о р-ции этиленимина с $(RO)_2POCl$. См. РЖХим, 1957, 23089. В. Гиляров

60641. Синтез и расщепление соединений тетраковалентного фосфора. II. Расщепление йодметилата фенилового эфира β-диметиламиноэтиламидофенилфосфиновой кислоты. Марси, Вандер-Верф, Мак-Юэн (The synthesis and resolution of compounds of tetracovalent phosphorus. II. Resolution of the methiodide of O-phenyl-N-β-dimethylaminoethyl-P-phenylphosphonamidate. Marsi Kenneth L., Vander Werf Calvin A., McEwen William E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3063—3066 (англ.)

Описано разделение $C_6H_5P(O)(OC_6H_5)NHCH_2CH_2N^+(CH_3)_3J^-$ (**I**) на оптич. антиподы, что не удалось в случае $C_6H_5P(O)(OC_6H_5)Cl$ (**II**) или $C_6H_5P(O)(OC_6H_5)N(CH_3)_2$ (**III**) и *d*-камфорсульфокислотой (**IV**) в этилацетате (**V**) и в случае $C_6H_5P(O)(OC_6H_5)NH_2$ (**VI**) с L-(+)-дибензоилвинной к-той (**VII**) в **V**, cL-(+)-винной к-той в CH_3OH, *d*-камфарной и L-(—)-яблочной к-тами в **V**. При нагревании 1,5 моля $C_6H_5POCl_2$ и 1,5 моля фенола 24 часа при 150° образуется **II**, выход 58,9%, т. кип. 152—155°/0,3 *мм*, $n^{31}D$ 1,5718 и $C_6H_5P(O)(OC_6H_5)_2$, выход 19,7%, т. пл. 74—75°. **III** получен пропусканием сухого $(CH_3)_2NH$ в р-р 0,1 моля **II** в 200 *мл* сухого эфира при 15°, выход 91,2%, т. пл. 74,2—75,8° (из сп.-лигр.); при стоянии на воздухе 9 месяцев **III** превращается в $C_6H_5P(O)(OC_6H_5)OH\cdot NH(CH_3)_2$, т. пл. 121—122,8°. **VI** получают аналогично **III**, выход 44%, т. пл. 136,5—137,5° (из бзл.). Для получения **I** к р-ру 0,1 моля **II** в 115 *мл* C_6H_6 добавляют по каплям р-р 0,1 моля $(CH_3)_2NCH_2CH_2NH_2$ в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 2 часа, выделившееся масло обрабатывают 100 *мл* 10%-ного р-ра $NaHCO_3$ при 0°, экстрагируют эфиром 60 час.; в эфирный р-р полученного $C_6H_5P(O)(OC_6H_5)NHCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**VIII**) добавляют 0,1 моля CH_3J, выпавшее масло растворяют в 20 *мл* сухого ацетона, выход неочищ. **I** 58%, т. пл. 136—137° (из сп.-**V** и *трет*-C_4H_9OH). Не удалось выделить диастереоизомеров (ДС) соли **IV** и **VIII**. Не удалось разделить **I** с моно-Ag-солью **VII**. Для получения Ag-соли **IV** к р-ру 0,129 моля $AgNO_3$ в 40 *мл* воды добавляют р-р 0,15 моля NaOH в 60 *мл* воды, осадок добавляют к р-ру 0,12 моля **IV** в 200 *мл* воды, выход 79%. Для расщепления **I** смесь 4,5 ммоля Ag-соли **IV** и 4,5 ммоля **I** в 20 *мл* ацетона кипятят 10 мин., отделяют AgJ (95%), из р-ра в ацетоне (р-р А) выделяют метокамфорсульфонат **VIII** (**IX**) (*d*-форма), выход 78%, т. пл. 125—125,5° (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ +20,51 ± 2,950° (*c* 1,36; сп.). При р-ции 1 ммоля **IX** с 10 *мл* 0,1 *M* р-ра NaJ в ацетоне образуется *dl*-**I**. 1,35 *г* **IX** в 58 *мл* **V** кипятят 5,5 часа, отделяют 0,7 *г* ДС **IX** (**IXа**), т. пл. 150,5—151,5° (из диоксана), $[\alpha]^{24}D$ +13,84 ± 2,52° (*c* 0,795; сп.). При добавлении к р-ру 5,21 *г* *d*-**IX** в диоксане затравки **IXа** получено после 6 перекристаллизаций 0,68 *г* **IXа**. 0,455 *г* **IXа** и 8,3 *мл* 0,1 *M* р-ра NaJ в ацетоне кипятят 10 мин., осадок Na-соли **IV** отделяют (выход 92%) и выделяют 0,17 *г* *l*-**I** (**Iа**), т. пл. 160—160,8° (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ —6,42 ± ± 0,41° (*c* 5,40; сп.). При внесении затравки **IXа** в р-р А получен **IXа**, выход 23%. *l*-**IX** получен из *l*-Ag-соли **IV** и *dl*-**I**, т. пл. 150,5—151° (из диоксана), $[\alpha]^{24}D$ —13,33 ± 1,11° (*c* 5,40; сп.). Из *l*-**IX** с NaJ в ацетоне получают *d*-**I**, т. пл. 160—160,5° (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ +4,44 ± 0,75° (*c* 5,40; сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 57572.
В. Гиляров

60642. Синтез и исследование свойств аминоалкилфосфиновых кислот. Медведь Т. Я. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 262—274. Дискус. 274

Обзор работ автора. Кроме того, сообщается, что р-цией $(RO)_2P(O)H$ с пиперидонами синтезированы эфиры аминопиперидилфосфиновых к-т, омылением которых получены к-ты, представляющие собой кристаллич. в-ва. В. Гиляров

60643. О смешанных ангидридах карбоновых кислот и кислородных кислот V группы периодической системы. Нердель, Клейнвехтер (Über gemischte Anhydride von Carbonsäuren und Sauerstoffsäuren der 5. Gruppe des periodischen Systems. Nerdel Friedrich, Kleinwächter Joachim), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 598—600 (нем.)

$(C_6H_5COO)_3As$ (**I**) в $(C_6H_5CO)_2O$ (**II**) при отгонке р-рителя разлагается на исходные As_2O_3 (**III**) и **II**. При аналогичной операции $(CH_3COO)_3As$ (**IV**) разлагается с выделением CO_2. По кол-ву CO_2, выделяющегося при распаде **IV** в дифениловом эфире (**V**), установлено, что при 225° и 240° вначале протекает р-ция нулевого порядка, а в конце — первого порядка. Добавка $(CH_3CO)_2O$ (**VI**) замедляет р-цию; примесь **III** — ускоряет; по-видимому, разложению предшествует обратимый распад **IV** на $CH_3COOAsO$ (**VII**) и **VI**. Ускоряющее действие **III** объяснено тем, что **IV** при р-ции с **III** превращается в **VII**. $(CH_3COO)_3Sb$ (**VIII**) в тех же условиях почти не разлагается. Р-р 19,8 *г* **III** в 30,6 *г* кипящего **VI** экстрагируют бензолом **IV**, выход 60%, т. кип. 143—145°/4 *мм*, т. пл. 85°. Перегонкой смеси **II** с Sb_2O_3 синтезирован **VIII**, выход 80%, т. кип 167—168°/5 *мм*, т. пл. 124°. **IV** получен также с выхо-

дом 50—55% взаимодействием CH_3COCl с **III**, CH_3COCl с Na_3AsO_3 или $AsCl_3$ с CH_3COONa. К 67,8 *г* нагретого до 200° **II** прибавляют при перемешивании 19,8 *г* **III**, через 2 часа растворяют сплав в кипящем C_6H_6, из фильтрата при охлаждении выделяется **I**, выход 90%, т. пл. 192°; р-ция обратима. Аналогично получен $(C_6H_5COO)_3Sb$, выход 80%, т. пл. 196°. Приведены диаграммы плавкости систем **II—III**, **II**—Sb_2O_3 и **VIII**—Sb_2O_3.

Ф. Величко

60644. Эфиры сурьмянистой кислоты и некоторые их превращения. Дубровина О. Д., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, **116**, № 2, 3—70

$Sb(OR)_3$ (**I**) ($R = C_3H_7$) получен нагреванием 15,5 *г* **I** ($R = C_2H_5$) (**Ia**) и 15 *г* C_3H_7OH при 90—115°, выход 83,9%, т. кип. 115—116°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4868, d_4^{20} 1,3841. **I** с 1 молем CH_3COX (**II**) (X = Cl, Br, J) реагирует с образованием $SbX(OR)_2$ (**III**) и CH_3COOR, с 2 молями **II** (X = Cl) образуется $SbCl_2(OR)$ (**IV**). Р-цию **I** с **II** (X = Cl) проводят при охлаждении и без р-рителя, при X = Br, J в эфире. Для **III** перечисляются R, X, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С: CH_3, Cl, — (т. возг. 155—158°), 86—91; C_2H_5, Cl (**IIIa**), 85,1, 110—111/14, 61—62; C_3H_7, Cl, (**IIIб**) 79,1, 127—128/12, 50—51; C_4H_9, Cl (**IIIв**), 79,7, 148—149/11, —; *н*-C_6H_{13}, Cl, 53,5 174—175/5, —, $n^{20}D$ 1,5161; C_2H_5, J, 49,4, —, 72—74; C_2H_5, Br, 58,4, 120—122/10, 65—67; C_4H_9, J, 43,3, 149—150/4, —, d_4^{20} 1,6489; C_4H_9, Br, 54,9, 145—146/4, —, d_4^{20} 1,6008; *изо*-C_5H_{11}, Br, 43, 163—165/4, —, d_4^{20} 1,6326; для **IV** (те же показатели) CH_3, Cl, 89,1, 120—121/10, 36—39; C_2H_5, Cl, 66,2, 117—119/10, 69—71; C_3H_7, Cl, 62,6, 121—122/11, 103—105; C_4H_9, Cl, 49,5, 125—126/11, 83—85; *н*-C_6H_{13}, Cl (**IVa**) 67,4, 144—145/2, 53—55; *изо*-C_5H_{11}, Cl (**IVб**), 84,3, 133—134/12, 73—74. Из эквимолярных кол-в **I** (R = *н*-C_6H_{13}) и CH_3COCl помимо **III** получен **IVa**. Из 8 *г* **I** (R = *изо*-C_5H_{11}) и 1,7 *г* $ClCH_2OCH_3$ (**V**) получено 2,1 *г* $ROCH_2OCH_3$ (**VI**) R = *изо*-C_5H_{11} и **III** (R = *изо*-C_5H_{11}, X-Cl) (**IIIг**), выход 88,4%. Из 6 *г* **IIIг** и 1,5 *г* **V** получают **VI** (R = *изо*-C_5H_{11}) и **IVб**. Из 7 *г* **Ia** и 2,2 *г* **V** получено 1,5 *г* **VI** ($R = C_2H_5$) (**VIa**) и **IIIa**, выход 86,56%. При добавлении 1,8 *г* **V** к 8 *г* $(C_2H_5O)_3SbO$ получено 1,7 *г* **VIa** и **IIIa**, выход 57,9%. Из 7,5 *г* $(C_2H_5O)_3SbCl_2$ и 5,5 *г* **VI** получено 4,7 *г* **VIa** и $SbCl_3$, выход 53,8%. $Sb(SC_4H_9)_3$ (**VII**) получен добавлением эфир. р-ра 20 *г* $SbCl_3$ к C_4H_9Na (из 6,1 *г* Na и 24 *г* C_4H_9SH), выход 79,9%, т. кип. 192—193°/7 *мм*. При добавлении 3,3 *г* **II** (X = Cl) к 12,5 *г* $Sb(SC_2H_5)_3$ (**VIII**) при охлаждении получено 3,3 *г* $CH_3COSC_2H_5$ (**IX**) и $(C_2H_5S)_2SbCl$ (**X**), выход 64%, т. кип. 127—128°/1 *мм*, d_4^{20} 1,9140. Р-цией 12,5 *г* **VIII** и 6,5 *г* CH_3COCl получено 7 *г* **IX**, **X** и $C_2H_5SSbCl_2$, выход 51,9%. Из 12,5 *г* **VII** и 2,6 *г* CH_3COCl получено 3,2 *г* $CH_2COSC_4H_9$ (**XI**) и $(C_4H_9S)_2$-$SbCl$, выход 49%. Из 16,1 *г* **VII** и 6,5 *г* CH_3COCl получено 9,7 *г* **XI** и $C_4H_9SSbCl_2$, выход 41,4%. **Ia** не реагируют с S (120—140°, 1,5 часа). $(C_2H_5O)_3SbS$ не удалось получить добавлением $SbSCl_3$ к C_2H_5ONa — при разгонке выделен и S. **I** не удалось окислить HgO (100° или 200—210°), SeO_2 (получен $(C_2H_5O)_2SeO$) или $(C_6H_5O)_2O_2$ (получен **I** ($R = C_2H_5$)), выход 29,4% и $C_6H_5COOC_2H_5$. **IIIa** не реагирует с Na. При нагревании **IV** ($R = C_2H_5$, X = Cl) с $C_6H_4(OH)_2$-*o* (**XII**) (160—180°, 2 часа) получен спирт. **IV** ($R = C_3H_7$, X = Cl) и **XII** (160—180°, 2 часа) получен C_3H_7OH. **IIIв** при нагревании (7 час., 170—180°) не изменяется. **IIIa** с C_4H_9OH (110—115°) дает **IIIв**, выход 90%.

В. Гиляров

60645. Фторорганические соединения. Фуллетье (Dérivés fluorés organiques. Foulletier L.), Chimie et industrie, 1957, **77**, № 4, 783—793 (франц.)

Обзор по способам получения и применению. Библ. 192 назв.

Я. К.

60646. Циклизация ди-(*п*-галоидфенил)-трифторметилкарбинолов. Коэн (The cyclization reaction of di-(*p*-halogenophenyl)-trifluoromethylcarbinols. Cohen Sasson), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1499—1502 (англ.)

(*п*-$XC_6H_4)_2C(OH)CF_3$ (**I a—б**) (здесь и далее **а** X = F, **б** X = Cl) в конц. H_2SO_4 циклизуются в производные 6-оксифлоурена, выделенные разбавлением р-ра водой или CH_3OH соответственно в виде 3-галоидозамещ. 6-окси-(**II**) и 6-метокси-(**III**)-9-трифторметилфлуоренов. **I** ($X = OCH_3$) (**IV**) не циклизуется в этих условиях. Строение **III** установлено щел. гидролизом до 3-галоидо-6-метокси-9-карбометоксифлуоренов (**V**) с последующим окислением их в 3-галоидо-6-метоксифлуореноны (**VI**), идентифицированные по УФ-спектрам. Р-ция, по-видимому, идет через промежуточный карбониевый ион (*п*-$XC_6H_4)_2C^+CF_3$. Описан встречный синтез **VIб.** 5 *г* **Ia** встряхивают с 50 *мл* конц. H_2SO_4 6 час., выливают на лед, экстрагируют эфиром **IIa**, выход 67%, т. пл. 184° (из бзл.-C_6H_{12}). Аналогично получен **IIб**, выход 27%, т. пл. 191—192° (из бзл.-C_6H_{12}); **II** (X = Br) образуется с ничтожным выходом. Р-р **Ia** в конц. H_2SO_4 прибавляют по каплям к 150 *мл* CH_3OH при 0—5°, добавляют лед и отделяют **IIIa**, выход 66%, т. пл. 91—92° (из CH_3OH). Так же получен **IIIб**, выход 24%, т. пл. 95—96° (из CH_3OH). 0,3 *г* **IIIa** кипятят 3 часа с 5 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* 48% HBr, после прибавления 2 *мл* воды выделен **IIa**, выход 72%. Взаимодействием **IIa** с CH_3COCl при ~20° в пиридине синтезирован 3-фтор-6-ацетокси-9-трифторметилфлуорен (**VII**), выход 78%, т. пл. 125—126° (из CH_3OH). При кипячении **IIIa** 1 час с 1 н. KOH в CH_3OH образуется **Va**, выход 70%, т. пл. 107—108° (из CH_3OH). Аналогично получен **Vб** с выходом 79%, т. пл. 129—130°. Окисление **Va** в 5 н. NaOH 30%-ной H_2O_2 приводит к **VIa**, выход 30%, т. пл. 152—153° (из бзл.-петр. эф.). Сходным образом синтезирован **VIб**, выход 28%, т. пл. 181—182°; оксим, т. пл. 229—230° (разл.). К горячему р-ру 9 *г* 4-хлорантраниловой к-ты в 45 *мл* 20%-ного р-ра Na_2CO_3 прибавляют понемногу 9 *г* *п*-толуолсульфохлорида, через 10 мин. (70—80°) фильтруют горячим и осаждают избытком HCl N-*п*-толуолсульфонил-4-хлорантраниловую к-ту (**VIII**), выход 50%, т. пл. 223—225° (из водн. сп. и бзл.). 7,5 *г* **VIII** кипятят 45 мин. с 5,5 *г* PCl_5 в 150 *мл* CS_2, охлаждают до 0°, прибавляют 8 *г* анизола и 6 *г* $AlCl_3$, кипятят смесь еще 2 часа, выливают на лед и экстрагируют эфиром 4-хлор-4′-метокси-2-*п*-тозиламинобензофенон (**IX**), выход 56%, т. пл. 107—108°. Диазотированием р-ра **IX** в смеси CH_3COOH и конц. H_2SO_4 (1 : 1) с последующим нагреванием на кипящей водяной бане 45 мин. получен **VIб** с выходом 41%. Приведены УФ-спектры 3-метоксифлуоренона и **VIa** в изооктане, а также флуорена, **IIIa** и **VII** в спирте.

Ф. Величко

60647. Кислотный гидролиз димеров нитрилов перфторкарбоновых кислот и продукты реакции. Паттон, Саймонс (The acid hydrolysis of fluorocarbon carboxylic acid cyanide dimers and the products thereof. Patton R. H., Simons J. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 894—895 (англ.)

При действии конц. HCl на RCN (**I**) (здесь и далее **а** $R = CF_3$, **б** $R = C_2F_5$, **в** R = *н*-C_3F_7, **г** R = *н*-C_5F_{11}) (см. РЖХим, 1956, 29085) образуются в примерно эквимолярных кол-вах RCOOH (**II**) и $RC(OH)(CONH_2)_2$ (**III**). Из **III** действием C_2H_5ONa в спирте получены Na-производные $RC(ONa)(CONH_2)_2$ (**IV**), кипячением с красной HgO в спирте — $[RC(OH)(CONH_2)(CONH)]_2Hg$ (**V**), а из **V** и C_2H_5ONa — $[RC(ONa)(CONH_2)(CONH)]_2Hg$ с т. пл. > 360°. В типичном опыте к 50 *мл* холодной конц. HCl прибавлено 0,09 моля **Ia**, через 15 час. при 0° к смеси добавлено 50 *мл* воды и отделено 0,04 моля **IIIa**, перекристаллизован из C_6H_6; из кислого фильтрата эфиром извлечено 0,03 моля **IIa**. Получены следующие в-ва (перечислены **III**, т. пл. в °С, т. пл. **IV** в °С (разл.), т. пл. **V** в °С (разл.): **IIIa**, 150—151, 170—

175, 212; **IIIб**, 124—125, 160—170, 246; **IIIв**, 159—160, 173—178, 282; **IIIг**, 170—171, —, —. При кипячении 2 часа 5 *г* **IIIб** с 30 *мл* 30%-ного NaOH выделилось ~ 2 *экв* NH_3, а при подкислении остатка — примерно 1 *экв* CO_2; из кислого р-ра после извлечения эфиром, удаления р-рителя и кипячения остатка 30 мин. в 20 *мл* воды с 2 *г* Ag_2O выделена, по-видимому, $C_2F_5CH(OH)COOAg$ или $C_2F_5COCOOAg$. А. Берлин

60648. **Реакция диазокетонов с безводным фтористым водородом. Бергман, Икан** (The reaction of diazoketones with anhydrous hydrofluoric acid. Bergmann Ernst D., Ikan R.), Chemistry and Industry, 1957, № 13, 394 (англ.)

Описан метод синтеза FCH_2COR (**I**) р-цией диазокетонов с безводн. HF. Так из CH_3COCHN_2 и HF в присутствии безводн. KF при —15° через ~12 час. (4°) получен **I** ($R = CH_3$), выход 74%, т. кип. 70—72°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 118—119° (из *изо*-C_3H_7OH). Аналогично синтезирован **I** ($R = C_6H_5$), выход 66%, т. кип. 70—72°/1,5 *мм*; ДНФГ, т. пл. 215° (из CH_3NO_2). Из FCH_2COCHN_2 и HF вместо ожидаемого $(FCH_2)_2CO$ получено в-во с одним атомом F на 3 атома C, т. кип. 50—53°/15 *мм*; ДНФГ, т. пл. 155°. Я. Комиссаров

60649. **К получению 2,4-динитрофторбензола и 2,4-динитрофенильных производных. Ворожцов Н. Н. (младший), Якобсон Г. Г.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 134

Нагреванием 2,4-динитрохлорбензола с 1,1 моля KF (200°, 10 час.) получен 2,4-динитрофторбензол (**I**), выход > 90%, т. пл. 27° (из сп.). Из **I** и KF (100—120°, несколько минут — 5 час.) получен с хорошими выходами ряд 2,4-динитрофенильных производных аминов, окси- и меркаптосоединений. Я. Комиссаров

60650. **Фтор- и трифторметилпроизводные малахитового зеленого. Инукаи, Маки, Уэда** (フルオル，トリフルオルメチル置換マラカイトグリーンの研究・犬飼鑑，牧保夫，植田昭男），工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 5, 515—517 (японск.)

Синтезированы 2-, 3- и 4-фтормалахитовый зеленый (**I, II, III**), а также 2-, 3- и 4-трифторметилмалахитовый зеленый (**IV, V, VI**). 53,5 *г* *м*-толуидина в 95 *мл* конц. H_2SO_4 диазотируют 38 *г* $NaNO_2$, добавляют HBF_4 (из 91 *г* 44,6%-ной HF и 32 *г* H_3BO_3), высушенную диазониевую соль (вакуум, ~20°, 12 час.) нагревают на масляной бане, получен фтортолуол (**VII**) (мета-изомер), выход 52,3% т. кип. 115—116°; аналогично получены *о*-**VII**, выход 41%, т. кип. 115—116°, и *n*-**VII**, выход 58,4%, т. кип. 116—117°. 55 *г* **VII** хлорируют при т-ре кипения на солнечном свете до образования *м*-фторбензальхлорида (по привесу), добавляют 200 *мл* конц. H_2SO_4, перемешивают при ~20° до прекращения выделения HCl, получен фторбензальдегид (**VIII**) (мета-изомер), выход 55,6%, т. кип. 76—78°/26 *мм*; аналогично получены *о*-**VIII**, выход 54,8%, т. кип. 77—79°/36 *мм*; *n*-**VIII**, выход 50,5%, т. кип. 95—101°/73 *мм*. 30 *г* *n*-**VIII**, 65 *г* диметиланилина и 30 *г* $ZnCl_2$ нагревают на водяной бане 4 часа, получено лейкооснование (Л) *n*-**III**, выход 40,4%, т. пл. 101—103°. К р-ру 32 *г* Л *n*-**III** в 35,5 *г* 19%-ной HCl, 2,3 *л* воды и 288 *г* 40%-ной CH_3COOH при 5° добавляют 23 *г* PbO_2 в 20 *мл* воды, через 5 мин. прибавляют 29 *г* Na_2SO_4 в 160 *мл* воды, фильтрат подщелачивают, извлекают бензолом, остаток после отгонки р-рителя нагревают с р-ром щавелевой к-ты, получают 20,4 *г* оксалата (ОК) **III**, $(C_{23}H_{24}N_2F)_2C_2HO_4 + C_2H_2O_4$, т. пл. 114—115°. Аналогично получены Л **I**, т. пл. 127—128°, ОК **I**, т. пл. 75—78°, Л **II**, т. пл. 96—97°, ОК **II**, т. пл. 65—70°. **I—III** окрашивают шелк в желто-зеленый цвет, прочность окраски для **III** равна малахитовому зеленому; для **I** и **II** понижена. *n*-Трифторметиланилин диазотируют при 10—15°, как описано выше, и полученную диазосоль разлагают по Зандмейеру и получают $CF_3C_6H_4Br$ (**IX**) (пара-изомер), выход 64,5%, т. кип. 156—159°; аналогично получены *о*-**IX**, т. кип. 167—169°, и *м*-**IX**, т. кип. 152—154°, полученный также р-цией 30 *г* бензотрифторида (**X**) и 35,2 *г* Br_2 4,5 часа при 60—70° в присутствии 0,5 *г* порошка Fe, выход 44%. *о*-**IX** получен также с выходом 25,5% действием Br_2 на *о*-$F_3CC_6H_4Li$ при 40—45°. К *м*-$CF_3C_6H_4MgBr$ из 4,5 *г* *м*-**IX** и 0,49 *г* Mg в 10 *мл* эфира добавляют по каплям р-р 5,3 *г* кетона Михлера в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 3 часа, р-ритель удаляют, обрабатывают 20%-ной CH_3COOH, кипятят, фильтруют, подщелачивают, получают, как описано выше, ОК **V**, выход 3,7 *г*, т. пл. 120—125°; аналогично из *n*-**IX** получен ОК **VI**, т. пл. 115—120°. Смесь 4,5 *г* *о*-**IX**, 6,7 *г* кетона Михлера, 1,2 *г* Na и 30 *мл* C_6H_6 кипятят 10 час., выделен ОК **IV**, выход 2 *г*, т. пл. 110—115°. **IV—VI** окрашивают шелк в желто-зеленый цвет, прочность к свету выкрасок меньше, чем у **I** и **II**. Приведены данные УФ-спектров **I—VI** и кривые УФ-спектров **II** и **V**, очень близких к спектрам малахитового зеленого. Л. Яновская

60651. **Полифторалкильные соединения кремния. Часть II. Свободнорадикальные реакции диалкилсиланов с фторолефинами. Гейер, Хасельдине** (Polyfluoroalkyl compounds of silicon. Part II. Free-radical reaction of dialkylsilanes with fluoro-olefins. Geyer A. M., Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1038—1043 (англ.)

При фотохим. р-ции $(CH_3)_2SiH_2$ (**I**) с $CF_2{=}CF_2$ (**II**) образуется $(CH_3)_2SiH(CF_2CF_2)_nH$ (**III**) с примесью $(CH_3)_2Si[(CF_2CF_2)_xH](CF_2CF_2)_yH$ (**IV**). Состав смеси зависит от соотношения **I** и **II**. При **I** : **II** = 5 : 1 выходы **III** ($n = 1$ и 2) и **IV** ($x = y = 1$) составляет в %: 83, 7 и 2; при отношении **I** : **II** = 1,5 : 1 выходы соответственно равны 50, 20 и 7% выход **III** ($n = 3$) 0,5% и **IV** ($x = 1$, $y = 2$) 8%. При р-ции **III** ($n = 1$) с **II** получен **V** ($x = y = 1$) с выходом 90%. Si—H-связь у **III—IV** не гидролизуется водой, но расщепляется при действии 1%-ного р-ра щелочи. Так из **IV** ($x = 1$, $y = 2$) получены с колич. выходом CHF_2CHF_2 и $H(CF_2CF_2)_2H$. **III—IV** кипят выше, чем соответствующие нефторированные силаны: **III** ($n = 1$), т. кип. 62° **IV** ($x = y = 1$), т. кип. 119°. Облучают УФ-светом в запаянной трубке 20 ммоля **I** и 11,8 ммоля **II** 19 час., продукты р-ции разгоняют в вакууме. Р-цию можно проводить также при давлении ниже атмосферного (20°, 493 *мм*) в спец. аппаратуре (РЖХим, 1956, 29082). В темноте **I** и **II** не реагируют. Часть I см. РЖХим, 1957, 8116. С. Иоффе

60652 Д. **Синтез и превращения производных ди-(2-тиенил)-метана. Кирмалова М. Л.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1957

60653 Д. **Синтез соединений в области гидразидов с предполагаемыми туберкулостатическими свойствами. Верещагина Н. Н.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехнич. ин-т, Свердловск, 1957

См. также: разделы *Промышленный органический синтез* и Промышленный синтез красителей **и рефераты**: общие методы 60215. Соединения: амфатич. 59926, 60441, 60444, 60457, 60893, 61040, 61138, 61506, 61842, 61850, 61855, 61858, 61873, 62138, 62346, 62339; алициклич. 60453, 60798, 61131; ароматич. 60438—60440, 60442, 60445, 60449, 60456, 61842, 61846, 61847, 61853, 61854, 61856, 62326; гетероциклич. 60460, 61139, 61804, 61856, 61859—61870, 61907, 61917; элементоорганич. 60447, 61133; с мечеными атомами 60434

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

60654. **Изучение химиотерапевтического воздействия на** *Schistosomiasis*. **I. Синтез некоторых новых производных глюкозамина. Дзи Жу-юнь** (Chemotherapeutic studies on *Schistosomiasis*. I. Synthesis of some new glucosamine derivatives. Kyi Zu-yoong), 中國科學 Чжунго кэсюэ, Acta sci. sinica, 1956, 5, № 3, 461—467 (англ.)

С целью получения в-в, способных подавлять глюкозный обмен у *Schistosoma mansoni*, синтезирован ряд новых производных глюкозамина. Из 2-дезокси-2-бензилоксикарбамидо-α-*D*-метилглюкопиранозида (I) конденсацией с бензальдегидом в присутствии $ZnCl_2$ получен 2-дезокси-4:6-бензилиден-2-бензилоксикарбамидо-α-*D*-метилглюкопиранозид (II), выход 58%, т. пл. 210—211° (из ацетона), $[\alpha]_D^{17}+36{,}5°$ (*c* 1,4; пиридин). Обычными способами получены производные II: 3-ацетильное, выход 74%, т. пл. 146—147° (из сп.), 3-бензоильное, выход 85%, т. пл. 173—174° (из сп.), $[\alpha]_D^{17}+49°$ (*c* 1,0; ацетон), 3-метансульфонильное, выход 77%, т. пл. 147—148° (из сп.), $[\alpha]_D^{17}+42°$ (*c* 1,2; ацетон). Из 2-дезокси-2-бензамидо-α-*D*-метилглюкопиранозида действием трифенилхлорметана и затем уксусного ангидрида в пиридине получен 2-дезокси-2-бензамидо-3,4-диацетил-6-трифенилметил-α-*D*-метилглюкопиранозид (III), выход 60%, т. пл. 219—220° (из ацетона). Аналогично получен 3,4-дибензоильный аналог III, выход 83%, т. пл. 204—205° (из ацетона-сп., 1 : 1). При попытке получить таким же путем 2-дезокси-2-ацетамидо-1,3,4-триацетил-6-трифенилметил-*D*-глюкопиранозу не было выделено индивидуальное в-во. Действием 20% HBr в CH_3COOH на III получен 2-дезокси-2-бензамидо-3,4-диацетил-α-*D*-метилглюкопиранозид, выход 52%, т. пл. 154—155,5° (из 80% сп.). Получено также 6-*n*-толуолсульфонильное производное I, выход 60%, т. пл. 103—104° (из 50% сп.), и далее действием на него NaJ в ацетоне — 6-йодопроизводное I, выход теоретич., т. пл. 156—157° (из сп.). Г. Зарубинский

60655. **Фосфорилированные сахара. II. Получение аномерных 2,3-циклических карбонатов 5-бензил-D-метилрибофуранозида и изучение их реакций с бромистым водородом в уксусной кислоте. Тенер, Кхорана** (Phosphorylated sugars. II. The preparation of the anomeric methyl 5-O-benzyl-D-ribofuranoside 2,3-cyclic carbonates and the study of their reactions with hydrogen bromide in acetic acid. Tener G. M., Khorana H. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 437—441 (англ.)

В качестве исходного продукта для синтеза 1-фосфата α-*D*-рибофуранозы получен 2,3-циклокарбонат 5-бензил-*D*-метилрибофуранозида (I). 2,3-изопропилиден-*D*-метилрибофуранозид превратили с $C_6H_5CH_2Cl$ и KOH (80°, 4 часа) в 5-бензил-2,3-изопропилиден-*D*-метилрибофуранозид, т. кип. 120—140°/5·10⁻³ *мм*, n_D^{20} 1,5033, и нагреванием в CH_3OH с ~1 н. H_2SO_4 получили с колич. выходом 5-бензил-*D*-метилрибофуранозид (II), т. кип. 120—140°/0,01 *мм*, n_D^{20} 1,5229. 2,23 *г* II обрабатывают (1 час, 20°) в безводн. C_5H_5N (40 *мл*) р-ром 2 *г* $COCl_2$ в толуоле (20 *мл*), разлагают водой, экстрагируют эфиром и выделяют смесь α- и β-аномеров I (2,41 *г*), т. кип. 190°/0,01 *мм* (т-ра бани), которую разделяют на SiO_2, вымывая C_6H_6 сначала β-I, т. пл. 59—59,5° (из эф.-петр. эф.), [α] — 54,5° (*c* 1,06; сп.), затем смесью C_6H_6 + 6% эфира вымывают α-I, т. пл. 62—63° (из эф.-петр. эф.), [α] + 102,6° (*c* 2,52; сп.). β-I получают также из смеси аномеров (выход 35—40%) при растирании с CH_3OH на холоду. При взаимодействии I с HBr в CH_3COOH протекают: 1) р-ция ацетолиза с образованием 2,3-циклокарбоната 5-ацетил-β-*D*-метилрибофуранозида, т. пл. 69—69,5°, [α] — 76,4° (*c* 2,75; C_2H_5OH); 2) аномеризация с образованием равновесной смеси 13% α-I и 87% β-I; 3) при 50°, происходит замена группы CH_3O у $C_{(1)}$ на Br. Гидрогенолизом α-I с Pd/C получен 2,3-циклокарбонат α-*D*-метилрибофуранозида (αII), т. пл. 58—58,5° (из эф.-петр. эф.), [α] + 149,7° (*c* 3,08; C_2H_5OH). Аналогично из β-I получен β-III, т. пл. 50—51° (из CCl_4), [α] — 115,6° (*c* 3,52; C_2H_5OH). Вращение измерено при 20° для *D*-линии. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 37730. В. Зеленкова

60656. **Фосфорилированные сахара. III. Синтезы 1-фосфата α-D-рибофуранозы. Тенер, Райт, Кхорана** (Phosphorylated sugars. III. Syntheses of α-D-ribofuranose 1-phosphate. Tener G. M., Wright R. S., Khorana H. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 441—443 (англ.)

Биологически важный 1-фосфат α-D-рибофуранозы (I) синтезируют следующим образом: к р-ру 3 *г* 2,3-циклокарбоната 5-бензил-β-D-метилрибофуранозида в 10 *мл* CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$ (250 : 11) прибавляют 10 *мл* 32%-ной HBr в CH_3COOH, нагревают (5 час, 55°) и выпаривают с ксилолом. К р-ру полученного масла в безводн. C_6H_6 (20 *мл*) приливают р-р 4,16 *г* $(C_2H_5)_3NH \cdot PO_2(OCH_2C_6H_5)_2$ в C_6H_6 (20 *мл*), через час отделяют $(C_2H_5)_3NHBr$, выпаривают, гидрируют с Pd/C в безводн. CH_3OH, прибавляют LiOH (pH 11 и выше), удаляют CH_3OH, нагревают (10 мин, 100°), центрифугируют Li_3PO_4, р-р пропускают через амберлит IR-120 (пиридиниевая форма), вымывают водой, доводят до pH 9 $Ba(OH)_2$ и осаждают Ba-соли 1-фосфатов рибофуранозы спиртом, выход 50—60%. Далее обменом на амберлите IR-120 (циклогексиламмонийная форма) выделяют ди-циклогексиламмонийную соль I, $[\alpha]^{20}D$ +40,3° (*c* 2,37; вода). Строение продукта подтверждается скоростью кислотного гидролиза, полным превращением его в циклич. фосфаты с дициклогексилкарбодиимидом и активностью по отношению к фосфорилазе. В. Зеленкова

60657. **Фосфат редуктона. Леви** (El fosfato de reductona. Levy Luis Werner), Bol. inform. cient. nac., 1956, 9, № 77, 54—62 (исп.)

Обзор, главным образом, по работам автора. Библ. 12 назв. В. Ш.

60658. **Циклизация углеводов. Данси, Брокка** (La ciclizzazione degli idrati di carbonio. Dansi Alfredo, Brocca Vittorio), Boll. chim. farmac., 1956, 95, № 12, 511—519 (итал.)

Обзор. Библ. 27 назв. В. Ш.

60659. **Синтез β-гентиобиозы-1-C¹⁴. Шаффер, Исбелл** (Synthesis of β-gentiobiose-1-C¹⁴. Schaffer Robert, Isbell Horace S.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 57, № 6, 333—334 (англ.)

Описан способ получения β-гентиобиозы-1-C^{14} (I) с 24,3% радиохимич. выходом. Гентиобиозу деградируют по Руффу в 5-(β-D-глюкозил)-D-арабинозу, которую обрабатывают $NaC^{14}N$ (циангидринный синтез Фишера — Килиани). Р-р 4,43 ммоля $NaC^{14}N$ (*a* 5,6 *мкюри*) и 4,8 ммоля NaOH в 10 *мл* воды сливают с 4,85 ммоля I и 0,78 *г* $NaHCO_3$ в 15 *мл* ледяной воды, выдерживают (8 дней, ~20°), прибавляют 0,53 *г* Na_2CO_3 в 25 *мл* воды и нагревают в токе воздуха (90°, 4 часа), затем на холоду очищают на амберлите IR-120H и высушивают вымораживанием и затем многократным растворением в метиловом эфире этиленгликоля и испарением р-рителя. Лактоны восстанавливают на холоду (разделив на 4 части) 3,5 *г* 5,1%-ной амальгамы Na в присутствии 2 *г* $NaHC_2O_4$ в 20 *мл* воды, смесь

нейтрализуют NaOH, добавляют 3 объема CH_3OH, фильтруют, упаривают в вакууме до 15 *мл*, обрабатывают 6 объемами CH_3OH, фильтруют, концентрируют, разбавляют 30 *мл* воды, очищают на холоду на амберлите IR-120H и дуолите А-4 и высушивают вымораживанием. Продукт разбавляют 1 *г* нерадиоактивной I и кристаллизуют. Получено 0,508 *г* I с *а* 1,16 *мкюри/г*.

Л. Михайлова

60660. Терпеноиды. Часть III. Новый синтез *dl*-фелландраля. Мукхерджи, Шарма, Виг (Terpenoids. Part III. A novel synthesis of *dl*-phellandral. Mukherji S. M., Sharma T. R., Vig O. P.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 12, 857—860 (англ.)

Описан синтез *dl*-фелландраля (I) из 3-изопропилциклогексанона (II). Конденсацией II с $HCOOC_2H_5$ получают 2-оксиметилен-5-изопропилциклогексанон (III), 2-изобутиловый эфир которого (IV) при обработке $LiAlH_4$ дает I. 22 *г* 3-изопропилциклогексен-2-она гидрируют с 5%-ным Pd/C в спирте до II, выход 95%, т. кип. 90—94,5°/8 *мм*, $n^{19}D$ 1,4631; семикарбазон, т. пл. 190° (из сп.). К суспензии C_2H_5ONa (из 4 *г* Na) в 150 *мл* C_6H_6 добавляют при охлаждении 13 *г* $HCOOC_2H_5$, выдерживают 2 часа, добавляют р-р 25 *г* II в 20 *мл* C_6H_6, смесь выдерживают 24 часа в холодильнике. После обработки выделяют III, выход 71%, т. кип. 135—140°/12 *мм*, $n^{16}D$ 1,4922. Смесь 20 *г* III, 13,5 *г изо*-C_4H_9OH, 125 *мл* C_6H_6 и 0,1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят с водоотделителем до прекращения выделения воды, получают IV, выход 41%, т. кип. 185—190°/8 *мм*, $n^{16}D$ 1,4728. К суспензии 1,56 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* эфира добавляют эфирный р-р 10 *г* IV, смесь кипятят 15 мин., после обычной обработки выделяют I, выход 64%, т. кип. 110—115°/7—8 *мм*, $n^{19}D$ 1,4885; семикарбазон, т. пл. 203—204° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 204° (из этилацетата); оксим, т. пл. 87° (из водн. сп.). Приведены данные об УФ-спектре I и семикарбазона I. Часть II см. РЖХим, 1957, 57598.

Л. Бергельсон

60661. Новый кетон из масла *Mentha rotundifolia*. Рейтсема (A new ketone from oil of *Mentha rotundifolia*. Reitsema Robert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 5022—5025 (англ.)

Показано, что терпен $C_{10}H_{14}O_2$ (I), выделенный из масла *Mentha rotundifolia* (вероятно тождественной с *M. viridis*) является 1,2-эпоксипулегоном, т. пл. 25,5—26° (из гексана), $n^{28}D$ 1,5052, $[\alpha]^{25}D$ 150,6° (*c* 10,2; гексан); семикарбазон, т. пл. 177,5—178° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ 176,5° (*c* 0,5; сп.). I тождественен соединениям, выделенным ранее из масел *Lippia turbinata*, которым были приписаны неправильные структуры. I не реагирует с $FeCl_3$ и лишь медленно реагирует с периодатом, при восстановлении изопропилатом Al образует 2-изопропокси-1,3-диокси-*n*-ментен-4(8), т. пл. 122°, и 1,2-эпокси-3-окси-*n*-ментен-4(8). При перегонке с паром смеси 1,12 *г* I с 50 *мл* 10%-ной H_2SO_4 получают диосфенолен (3,8-*n*-ментадиенол-3-он-2) (II), выход 44%, т. пл. 73,5—74,5° (возгонка). Аналогичным способом II получен из семикарбазона I, выход 41%. При гидрировании II с PtO_2 образуется диосфенол, выход 31%, т. пл. 83—83,5° (возгонка). При восстановлении I $LiAlH_4$ образуется 2,3-диокси-*n*-ментен-4(8), т. пл. 148°. Эпоксид I, т. пл. 80°, является 1,2,4,8-диэпоксиментоном (III). При действии 2%-ной H_2SO_4 на III расщепляется только эпоксигруппа в положении 4,8 и образуется 4,8-диокси-1,2-эпоксиментон. I устойчив к действию 5%-ной H_2SO_4. При гидрировании I на PtO_2 образуется нечистый продукт, содержащий по-видимому, карвоментон; семикарбазон, т. пл. 214—215°.

В. Черкаев

60662. Δ^3-Карен и α-пинен из шведского сульфатного скипидара. Видмарк (Δ^3-Carene and α-pinene from Swedish sulfate turpentine. Widmark Gunnar), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 6, 925—937 (англ.)

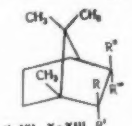
Микросорбциографич. исследование (РЖХим, 1954, 32206) фракций шведского сульфатного скипидара (из древесины *Pinus silvestris* с небольшой примесью *Picea albies* L.) показывает, что начальные фракции состоят из α-пинена (I) с небольшой примесью Δ^3-карена (II) и β-пинена (III), конечные содержат II, загрязненный неидентифицированными примесями, средние фракции состоят из I, II, III и других углеводородов. Колич. содержание III в отдельных фракциях определяют следующим образом: 1 *мл* образца встряхивают 1—2 часа с ~50 *мг* 50%-ного $Pd/BaCO_3$ в атмосфере H_2 (при этом III полностью изомеризуется в I). Затем устанавливают кол-во чистого III, которое надо добавить к полученному продукту, для того, чтобы сорбциограмма смеси совпала с таковой исходного образца. Сорбциографически однородные II ($n^{25}D$ 1,4700, d_4^{25} 0,8635, $[\alpha]^{25}D$ +17,6°) и I ($n^{25}D$ 1,4632, d_4^{25} 0,8571, $[\alpha]^{25}D$ +34,9°) получают следующим образом: соответствующие фракции скипидара выдерживают 2 недели над Na, перегоняют в вакууме на колонке Подбильняка эффективностью 100—140 теоретич. тарелок при флегмовом 299 : 300, многократно экстрагируют 90%-ным CH_3OH (опыты на искусств. смесях показывают, что при этом удаляются продукты аутооксидации, но не примеси других углеводородов), промывают и сушат. Все операции проводят в атмосфере N_2 и CO_2.

В. Черкаев

60663. Исследование некоторых 2,3-дизамещенных производных камфана. Авела (Untersuchungen an einigen 2,3-disubstituierten Camphanderivaten. Avela Eero). Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1956, Sar. A—II, № 77, 1—85 (нем.)

Установлена конфигурация оксикислот, образующихся при восстановлении камфор-3-карбоновой к-ты (I), и продуктов их дальнейшего восстановления. При электролитич. восстановлении I получают смесь *цис*- (II) и *транс*-борнеол-3-карбоновой к-ты (III), отличающихся ориентацией COOH-группы (OH-группа в обоих случаях *эндо*-ориентирована). При ацетилировании конфигурации II и III не меняются. Метиловый эфир II неустойчив и при кипячении с CH_3ONa в CH_3OH переходит в метиловый эфир III. При восстановлении метиловых эфиров II и III по Буво — Блану образуется один и тот же *транс*-3-оксиметилборнеол (IV), тогда как восстановление метилового эфира II $LiAlH_4$ не сопровождается изомеризацией и приводит к *цис*-3-оксиметилборнеолу (V). Восстановлением монотозилатов V и IV посредством $LiAlH_4$ получают соответственоо *цис*- (VI) и *транс*-3-метилборнеол (VII), которые при окислении с HNO_3 переходят в *эндо*-(VIII) и *экзо*-3-метилкамфару (IX). При кипячении с HCl (к-той) IX изомеризуется в VIII. При восстановлении с $LiAlH_4$ VIII дает *транс*-3-метилизоборнеол (X), а IX переходит в *цис*-3-метилизоборнеол (XI). Ag-соли ацетатов II и III при обработке бромом дают ацетат (XII) *цис*-3-бромборнеола (XIII), образующегося также при восстановлении α-бромкамфары (XIV) посредством $LiAlH_4$ или Al-изопропината. Восстановление XIII посредством Na в спирте или Zn-Cu в 90%-ном CH_3OH приводит к борнеолу (XV). Установлено, что стереоизомерные 2-окси-3-метилкамфаны при хроматографировании на Al_2O_3 вымываются в последовательности: XI, VI, X, VII. Камфара (XVI) и ее гомологи вымываются в следующем порядке: 3,3-диметилкамфара, *экзо*-3-метилкамфара, *эндо*-3-метилкамфара, XVI. Установлено, что при синтезе I из XV по методу Бредта (J. prakt. Chem., 1922, **104**, 1) целесообразно применять большой избыток $NaNH_2$. Оптимальный выход I (66%) получен при нагревании 500 *г* XV и 400 *г* $NaNH_2$ (чистота 85—95%)

в 1 *л* C_6H_6 2,5 часа в токе CO_2. При применении Na вместо $NaNH_2$ получают всего 28—35% **I**, тогда как по данным Бредта (Liebigs Ann. Chem., 1909, **366**, 1) выход **I** составляет 80%. Р-р 500 *г* **I** в 1,5 *л* CH_3OH, насыщ. сухим HCl, выдерживают 2 дня при 20°. Получают метиловый эфир **I** (**XVII**), выход 510 *г*, т. кип. 134,5—135°/10 *мм*. Na-соль **I** (из 100 *г* **I**) гидрируют со скелетным Ni (100—140°, 120—142 *ат*, 13 час.), получают смесь **XV** и изоборнеола (65 *г*) и кислую фракцию (15 *г*), состоящую из HCOOH и **I**. Из остатка перегонкой с паром выделяют 0,5 *г* **II**. **XVII** и енолацетат **XVII** не гидрируются со скелетным Ni или с Ni/силикагель в среде абс. эфира или без р-рителя. При электролитич. восстановлении **I** по методу Бредта (см. ссылку выше) получают продукт (выход 88—94%), который кристаллизацией из толуола разделяют на **III** (25%), т. пл. 170,5—171,5°, $[\alpha]^{20}D$ +44,5° (*c* 10; эф.), и **II** (50%), т. пл. 101—102°, $[\alpha]^{20}D$ +67,2° (*c* 10; эф.). Окислением **III** посредством CrO_3 (2 моля) в лед. CH_3COOH при 20° получают камфархинон, выход ~50%, т. пл. 198°, и камфарную к-ту (**XVIII**), выход ~50%, т. пл. 186. Метиловый эфир **III** (**IIIa**) возгоняется при 58—60°/8 *мм*, т. кип. 147—147,2°/9 *мм*, 85—86°/0,04 *мм*, т. пл. 64,5—65,5° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +39,5° (*c* 10; CH_3OH), $n^{20}D$ 1,4860 (переохлажд.). Метиловый эфир **II** (**IIa**), т. кип. 135,5—135,8°/10 *мм* (разл.), 97—98°/0,4 *мм*, т. пл. 12—13°, $n^{20}D$ 1,4789, d_4^{20} 1,2683, $[\alpha]^{20}D$ +46,9° (*c* 10; CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +44,5° (без р-рителя). Ацетат **III**, т. пл. 122—122,5°, $[\alpha]^{20}D$ −3,8° (*c* 10; CH_3OH); ацетат **II**, т. пл. 79,5—80,5°, $[\alpha]^{20}D$ +73,6° (*c* 10; CH_3OH), $[\alpha]D$ +80° (*c* 10; сп.). **II** и **III** не изменяются при кипячении (6 час.) с C_2H_5ONa в спирте. 1,8 *г* **IIa** кипятят 24 часа с р-ром 20 *мг* Na в 30 *мл* CH_3OH. После обработки выделяют продукт с т. пл. 52—55°, $[\alpha]^{20}D$ +40,2° (*c* 10; CH_3OH), состоящий, судя по $[\alpha]D$, из 81% **IIIa** и 9% **IIa**. Аналогичную смесь получают в тех же условиях из **IIIa**. К р-ру 6,3 *г* **IIIa** и 3,2 *мл* пиридина в 20 *мл* $CHCl_3$ добавляют при охлаждении 4,8 *г* $SOCl_2$, смесь кипятят 2 часа, разгонкой выделяют метиловый эфир борниленкарбоновой к-ты (**XIX**), выход 3,3 *г*, т. кип. 91—93°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4818. В тех же условиях 6,3 *г* **IIa** дают 3,4 *г* **XIX** и 0,5 *г* неочищ. метилового эфира 2-хлоркамфан-3-карбоновой к-ты, т. кип. 131°/9 *мм*. К 6 *г* Na быстро добавляют р-р 4,2 *г* **IIIa** в 70 *мл* сухого спирта (охлаждение), смесь нагревают 1 час при 130°, подвергают перегонке с паром, из остатка выделяют 1,3 *г* **III** и 1,8 *г* **IV**, т. пл. 118,5—119,5° (из лигр. и этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ +30,2° (*c* 10; CH_3OH). В тех же условиях (или в CH_3OH) 4,2 *г* **IIa** дают 0,9 *г* **II** и 2,1 *г* **IV**. 6,3 *г* **IIa** восстанавливают $LiAlH_4$ (1,52 *г*) в эфире (кипячение 1 час) до **V**, выход 5,4 *г*, т. пл. 70,1—70,5° (из этилацетата и петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ 0° (*c* 10; CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ −31,2° (*c* 8,57; бзл.). Аналогично (кипячение 6 час.) из 7 *г* **II** получают 4,9 *г* **V**. 2 *г* **V** и 1 г $ZnCl_2$ в 40 *мл* C_6H_6 нагревают 2 часа. Продукт (т. пл. 69,5—70°, $[\alpha]^{20}D$ −5,8° (*c* 10; CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ −40° (*c* 10, бзл.)) содержит, судя по ИК-спектру, 3-оксиметилборнилен. **V** не изменяется при нагревании с C_2H_5ONa в C_2H_2OH (130°, 4 часа). 4,1 *г* **IIIa** восстанавливают $LiAlH_4$ (как **IIa**) до **IV**, выход 3,3 *г*. В тех же условиях из 10 *г* **III** получают 7,9 *г* **IV**. При окислении щел. $KMnO_4$ (100°, 3 часа) **IV** переходит в **III**, а **V** превращается в **XVIII**. Диацетат **IV**, т. кип. 150,5—152°/6 *мм*; диацетат **V**, т. кип. 150—150,8°/6 *мм*. ω-Монотозилат **IV**, т. пл. 61,5—62° (из эф.-лигр.); ω-монотозилат **V**, не кристаллизуется, $n^{20}D$ 1,5335. При сольволизе монотозилатов **IV** и **V** (водн. ацетон, $CaCO_3$, 60°, 20 или 70 час.) выделяют в основном исходные тозилаты наряду с неидентифицированными в-вами, окисляющимися щел. $KMnO_4$. Обработка **IV** или **V** $SOCl_2$ или PCl_5 приводит к дихлоридам, которые при очистке разлагаются с отщеплением HCl. 5,6 *г* монотозилата **IV** восстанавливают $LiAlH_4$ (1,5 *г*) в эфире (кипячение 10 час.) до **VII**, выход 2,3 *г*, возгоняется при 75°/6 *мм*, т. пл. 84,5—85°, $[\alpha]^{20}D$ +34,9° (*c* 10; сп.); 2,4-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 138—138,5°, $[\alpha]^{20}D$ +13,2° (*c* 10; бзл.). Аналогично (6 час.) 17,1 *г* монотозилата **V** дают 7,1 *г* **VI**, т. пл. 54,5—55°, $[\alpha]^{20}D$ +11° (*c* 10; сп.); ДНБ, т. пл. 156,5—157°, $[\alpha]^{20}D$ +24,6° (*c* 5; бзл.). 2,7 *г* **VII** добавляют при охлаждении к 15 *мл* конц. HNO_3, выдерживают 4 часа, выделяют **IX**, выход 2,4 *г*, т. пл. 51,5—52°, $[\alpha]^{20}D$ +69,2° (*c* 10; сп.). Аналогично 2,7 *г* **VI** превращают в 2,5 *г* **VIII**, возгоняется при 40°/6 *мм*, т. пл. 38—39°, $[\alpha]^{20}D$ +29° (*c* 10; сп.). **VIII** и **IX** образуются также при окислении **VI** или **VII** CrO_3 в лед. CH_3COOH при 20°. **VII** не реагирует с щел. $KMnO_4$ (90°, 6 час.), тогда как **VI** в тех же условиях частично окисляется. **VIII** и **IX** лишь медленно реагируют с $KMnO_4$ в лед. CH_3COOH и не реагируют с дымящей HNO_3. Оксим **IX**, т. пл. 92,5—93° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ −59,9° (*c* 5; сп.); оксим **VIII**, т. пл. 57,5—58°, $[\alpha]^{20}D$ +30,4° (*c* 5; сп.). Смесь 0,15 *г* **IX**, 5 *мл* спирта и 0,5 *мл* 20%-ной HCl кипятят 1,5 часа. Продукт р-ции (0,1 *г*, т. пл. 16—32°) состоит, судя по ИК-спектру, в основном из **VIII**. При хранении эфирного р-ра **IX** над 0,1 н. NaOH (20°, 1 месяц) получают смесь, содержащую 71—76% неизмененной **IX**, а при кипячении (40 мин.) спирт. р-ра **IX** с C_2H_5ONa образуется смесь 92—94% **VIII** и 6—8% **IX**. При восстановлении Na в спирте **IX** (1 *г*) дает в основном **VII**, выход 0,8 *г*, а **VIII** (1,5 *г*) переходит в смесь **X** и **XI** (1,1 *г*). 4,4 *г* **IX** восстанавливают $LiAlH_4$ (0,8 *г*) в эфире (нагревание 1 час), продукт хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают **XI** (3,69 *г*), т. пл. 122,5—123°, $[\alpha]^{20}D$ +16° (*c* 10; сп.); ДНБ, т. пл. 116,5—117° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ −48,3° (*c* 5; бзл.). В тех же



II R = R'' = H, R' = OH, R''' = COOH; **III** R = R''' = H, R' = OH, R'' = COOH; **IV** R = R''' = H, R' = OH, R'' = CH$_2$OH; **V** R = R'' = H, R' = OH, R''' = CH$_2$OH; **VI** R = R'' = H, R' = OH, R''' = CH$_3$; **VII** R = R''' = H, R' = OH, R'' = CH$_3$; **X** R = OH, R' = R'' = H, R''' = CH$_3$; **XI** R = OH, R' = R''' = H, R'' = CH$_3$; **XII** R = R'' = H, R' = OCOCH$_3$, R''' = Br; **XIII** R = R'' = H, R' = OH, R''' = Br.

условиях 1,2 *г* **VIII** дают смесь (1,1 *г*), которую хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают петр. эф. + 3—5% эф.) разделяют на **VI** и **X**, т. пл. 23.5—24,5°, $[\alpha]^{20}D$ −3,5° (*c* 10; сп.); ДНБ, т. пл. 125—126° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ −20,4° (*c* 5; бзл.). При бромировании Ag-соли ацетата **III** в CCl_4 (0°, 15 мин.) получают ацетат **III** (36%) и смесь **XII** и его *транс*-изомера (64%). В тех же условиях Ag-соль ацетата **II** дает ацетат **II** (14%) и **XII** (84%, неочищ.). При аналогичной обработке Ag-солей **II** и **III** возвращаются в основном исходные к-ты. 46,2 *г* **XIV** восстанавливают $LiAlH_4$ (2,3 *г*) в C_6H_6 (охлаждение), затем 1—3 часа при 65° до **XIII** (очищают хроматографированием на Al_2O_3, вымывают эф.-петр. эф.), выход 9 *г*, т. пл. 71—72° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ +59,8° (*c* 10; CH_3OH); ДНБ, т. пл. 135,3—136,5° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +42,5° (*c* 10; бзл.). Окислением 1 *г* **XIII** CrO_3 в лед. CH_3COOH (20°, 3 часа) получают 0,9 *г* **XIV**; **XIII** не гидрируется с Pt или Pd в CH_3COOH. При восстановлении $LiAlH_4$ в эфире (+)-**XVI** дает главным образом изоборнеол, т. пл. 216,5—217° (очищен хроматографированием), $[\alpha]^{20}D$ −34,2° (*c* 10; сп.); ДНБ, т. пл. 136,5—137° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ −51,1° (*c* 10; бзл.). При хранении над порошкообразным NaOH в абс. эфире или при кипячении (1 час) с KOH в CH_3OH **XIII** переходит в **XVI**. При обработке **XIII** C_2H_5ONa в спирте наряду с **XVI** образуется немного 2-окси-3 этоксикамфана (?). Ацетилированием 23 *г* **XIII** (CH_3COCl, пиридин) получают фракцию, состоящую в основном из

ацетата **XV** (1,7 *г*), и чистый **XII**, выход 21,6 *г*, т. кип. 139—139,5°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5001, d_4^{20} 1,2907, $[\alpha]^{20}D$ +118,25° (10 *см*, без р-рителя). Приведены кривые ИК-спектров **II—XIII**. Л. Бергельсон

60664. Третичные карбинамины. V. Присоединение изотиоциановой кислоты к камфену. Ласкин, Мак-Фолл, Гантерт (*Tert*-carbinamines. V. The addition of icothiocyanic acid to comphene. Luskin Leo S., McFaull Albert J., Gantert G. E.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1430—1431 (англ.)

Камфен (**I**) реагирует с NaCNS (**II**) в кислой среде с образованием 2-изотиоцианатоизокамфана (**III**). Для доказательства строения **III** осуществлены независимые синтезы **III** и изоборнилизотиоцианата (**IV**). **III** получают из **I** присоединением HCN через 2-формамидоизокамфан (**V**) и 2-аминоизокамфан (**VI**). **IV** синтезируют, исходя из оксима *dl*-камфары (**VII**), образующего при каталитич. гидрировании изоборниламин (**VIII**), который при р-ции с тиофосгеном (**IX**) дает **IV**. При восстановлении посредством $LiAlH_4$ **III** и **V** переходят в N-метиламиноизокамфан (**X**). **VI** не реагирует с $HCOOCH_3$. К смеси 41 *г* **II** и 68 *г* **I** добавляют 42 *г* 73%-ной H_2SO_4 (55—60°, 2 часа), перемешивают 5 час. при 55° и выделяют **III**, выход 57%, т. кип. 107—108°/12 *мм*, т. пл. 84—86° (из сп.). 27 *г* жидкой HCN добавляют при 30—34° к р-ру 136 *г* **I** в 102 *г* конц. H_2SO_4 и 500 *мл* CH_3COOH, смесь выдерживают 12 час. и выделяют **V**, выход 27%, т. пл. 172—175° (из ацетонитрила). Р-р 46 *г* **V** в 125 *мл* спирта и 124 *г* 10%-ного водн. NaOH кипятят 48 час., получают **VI**, выход 88%, т. пл. 168—169°; N-бензоильное производное, т. пл. 118—120° (из водн. сп.); N-фенилкарбамильное производное (ФК), т. пл. 238—240° (из CH_3OH). Гидрированием с Pt в CH_3COOH **VII** переводят в **VIII**; ФК, т. пл. 252—255° (разл.). Р-р 7,7 *г* **VIII** и 50 *г* HCOOH в толуоле кипятят 6 час., упаривают, при добавлении воды получают **V**. К р-ру 1,5 *г* **IX** в $CHCl_3$ добавляют при 20° 2 *г* **VIII** в 25 *мл* $CHCl_3$ и затем 25 *мл* 1 н. р-ра NaOH, смесь перемешивают 2 часа. Из органич. слоя выделяют **IV**, выход 72%, возгоняется при 72—74°/0,2 *мм*, т. пл. 85—86° (из сп.). 26 *г* **III** восстанавливают $LaAlH_4$ в эфире (кипячение, затем 12 час. при 20°) до **X**, выход 70%, т. кип. 97—98°/15 *мм*, 78°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4870; ФК, т. пл. 149—150°. Аналогично **V** переводят в **X** с выходом 80%. Приведены данные об ИК-спектрах **III** и **IV**. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 54302. Л. Бергельсон

60655. Сесквитерпены и родственные вещества. Часть IV. Синтез структурного изомера дикарбоновой кислоты $C_{11}H_{18}O_4$, продукта деградации цедрена. Датта (Sesquiterpenes and related substances. Part IV. Synthesis of a structural isomer of the dicarboxylic acid, $C_{11}H_{18}O_4$, a degradation product of cedrene. Dutta Phanindra Chandra), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 12, 879—885 (англ.)

1,3,3-триметилциклогександикарбоновая-2,4 к-та (**I**) оказалась неидентичной с к-той такого же состава (**II**), полученной ранее деградацией цедрена (Plattner и др., Helv. chim. acta, 1943, **26**, 1553), что подтверждает предположения о принадлежности **II** к циклопентановому ряду. Синтез **I** осуществлен исходя из α,α-дициано-β,β-диметилглутаримида (**III**), образующего при конденсации с 1,3-дибромбутаном (**IV**) 2,2,4-триметил-1,3-дицианогексагидроизофталимид (**V**). Гидролиз **V** приводит к 2,2,6-триметилциклогексантетракарбоновой-1,1,3,3 к-те (**VI**), переходящей при декарбоксилировании в ангидрид **I**. Наряду с **V** выделяют также нижекипящую фракцию, которая по мнению авторов содержит имиды $NHCOCH(CN)C(CH_3)_2C(R)(CN)CO$ (**VII**, где а *R* = $CH_3CH{=}CHCH_2$, б R = $CH_3CHBrCH_2CH_2$), так как она при щел. гидролизе и декарбоксилировании переходит в гексен-4-овую к-ту (**VIII**). С целью установить не являются ли **I** и **II** стереоизомерами, осуществлен также синтез 1,3,3-триметил-Δ^1-циклогексендикарбоновой-2,4 к-ты (**IX**) и показано, что последняя отличается от дегидропроизводного **II**. Для синтеза **IX** изопропилиденацетоуксусный эфир (**X**) конденсируют с CH_3MgJ в этиловый эфир (**XI**) 2-изопропилиден-3-оксиизовалериановой к-ты (**XII**), превращающейся при дегидратации в α-изопропилиден-β-метилвинилуксусную к-ту (**XIII**). Диеновая конденсация метилового эфира **XIII** с этилакрилатом (**XIV**) приводит к смешанному метилэтиловому эфиру **IX** (**XV**). Установлено, что этиловый эфир β,β-диметилакриловой к-ты не вступает в диеновую конденсацию с этиловым эфиром сорбиновой к-ты. К р-ру 7,3 *г* Na в 96 *мл* абс. спирта добавляют 19 *г* **III**, смесь кипятят 30 мин., добавляют 22 *г* **IV** и кипятят 8 час., получают **V**, выход 1,2 *г*, т. пл. 160—161° (из CH_3OH). Гидролиз **V** (водн. NaOH, кипячение 48 час.) приводит в **VI**, т. пл. 119—122° (из ацетона-бзл.). 1 *г* **VI** нагревают 15 мин. при 200—210°, продукт кипятят 2 часа с $(CH_3CO)_2O$ и перегоняют, получают 260 *мг* ангидрида **I**, т. кип. 91—93°/0,2 *мм*. Гидролизом (2 н. NaOH, 100°, 2 мин.) ангидрид **I** переводят в **I**; *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 74—75° (из сп.). Маточный р-р от **V** разбавляют водой, выпавшие кристаллы (4 *г*) кипятят 40 час. с р-ром 6 *г* NaOH в 55 *мл* воды, продукт р-ции декарбоксилируют и обрабатывают $(CH_3CO)_2O$ как указано выше. Разгонкой получают ангидрид **I** (0,3 *г*) и фракцию с т. кип. 50—60°/0,1 *мм* (0,85 *г*). Последняя при щел. гидролизе (10%-ный р-р NaOH, 100°) дает **VIII**, т. кип. 60°/0,1 *мм*; анилид, т. пл. 84—86° (из этилацетата-петр. эф.). К р-ру 46 *г* **X** в 200 *мл* петр. эфира добавляют (от —6 до —12°) эфирный р-р CH_3MgJ (из 7,5 *г* Mg и 50 *г* CH_3J), перемешивают 1 час (от —12 до 0°) и выделяют **XI**, выход 22 *г*, т. кип. 113—116°/16 *мм*. Омыление **XI** (10%-ный р-р KOH, кипячение 2 часа) приводит к **XII**, т. пл. 132—133° (разл.; из этилацетата). 3 *г* неочищ. **XII** и 30 *мг* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ нагревают 15 мин. при 130—140°, получают **XIII**, выход 2 *г*, т. пл. 51—52° (из водн. CH_3OH); метиловый эфир **XIII**, т. кип. 60—62°/11 *мм*. 3 *г* метилового эфира **XIII** и 2,5 *г* **XIV** нагревают в запаянной ампуле 40 час. при 230—240° в присутствии гидрохинона. Разгонкой выделяют **XV**, выход 1,7 *г*, т. кип. 103—105°/0,2 *мм*. Омыление **XV** (KOH в CH_3OH, кипячение 24 часа, атмосфера N_2) приводит к **IX**, т. пл. 214—215° (из этилацетата). Часть III см. РЖХим, 1956, 58144. Л. Бергельсон

60666. Сесквитерпены и родственные вещества. Часть V. Синтез изомерных метилизопропилциклогептанонов. Датта (Sequiterpenes and related substances. Part V. Synthesis of isomeric methylisoprорylcycloheptanones. Dutta Phanindra Chandra), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 12, 885—892 (англ.)

Описано получение 2-метил-5-изопропилциклогептанона (**I**), этилового эфира 2-метил-5-изопропилциклогептанон-1-карбоновой-7 к-ты (**II**) и 5-метил-2-изопропилциклогептанона (**III**), промежуточных продуктов для полного синтеза замещ. азуленов. Гидрированием этилового эфира 1-кето-6-метил-3-изопропилпробковой к-ты (**IV**) (Simonsen и др., J. Chem. Soc., 1935, 316) получают этиловый эфир 1-окси-6-метил-3-изопропилпробковой к-ты (**V**), превращающийся при действии PCl_5 в этиловый эфир 1-хлор-6-метил-3-изопропилпробковой к-ты (**VI**) и неперегоняющееся в-во (**VII**). Восстановление **VI** Zn в CH_3COOH приводит к этиловому эфиру (**VIII**) 1-метил-4-изопропилпробковой к-ты (**IX**), Th-соль которой при сухой перегонке дает **I**. **IX** образуется также при кипячении **VII** с HJ

и P; поэтому авторы считают, что **VII** в основном состоит из соединения (**VIIa**). **III** синтезируют из этилового эфира 1-кето-3-метил-6-изопропилпробковой к-ты (**X**), который переводят (аналогично синтезу **IX** из **IV**) в 3-метил-6-изопропилпробковую к-ту (**XI**). Циклизация Th-соли **XI** приводит к **III**. Конденсацией **I** с $(COOC_2H_5)_2$ (**XII**) и последующим гидролизом и декарбоксилированием получают **II**. К р-ру C_2H_5ONa (из 2,4 *г* Na) в спирте добавляют при охлаждении смесь 15,4 *г* ментона и 14,5 *г* **XII**, смесь выдерживают 2 дня при 0°, продукт р-ции гидролизуют метанольным р-ром KOH (20°, 2 часа) и полученную кислую фракцию этерифицируют (сп., H_2SO_4, 20°, 16 час.). Разгонкой выделяют **X**, выход 14%, т. кип. 127—130°/0,03 *мм*. При гидрировании с PtO_2 в среде CH_3COOH **IV** переходит в **V**, т. кип. 135°/0,1 *мм*, а **X** превращается в этиловый эфир 1-окси-3-метил-6-изопропилпробковой к-ты (**XIII**), т. кип. 120—122°/0,02 *мм*. 3 *г* **V** обрабатывают 2,2 *г* PCl_5, смесь выдерживают 2 часа, после обычной обработки выделяют **VI**, выход 2,6 *г*, т. кип. 126—130°/0,1 *мм*. В тех же условиях из **XIII** (14 *г*) получают этиловый эфир 1-хлор-3-метил-6-изопропилпробковой к-ты (**XIV**), выход 6 *г*, т. кип. 115—120°/0,1 *мм*. Смесь 5,5 *г* **VI**, 4 *г* Zn-пыли и 40 *мл* CH_3COOH кипятят 12 час., выливают в воду, эфиром извлекают **VIII**, выход 4 *г*, т. кип. 115—116°/0,08 *мм*. Аналогично (кипячение 6 час.) 6 *г* **XIV** дают 4,3 *г* этилового эфира **XI**, т. кип. 116—120°/10,1 *мм*. Кипячением с метанольным KOH **VIII** переводят в **IX**, т. кип. 178°/0,1 *мм*; *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 77—79° (из сп.), $[\alpha]^{16}D$ +14,4° (15,3 *мг/мл*, хлф.), а этиловый эфир **XI** — в **XI**, т. кип. 175—180°/0,1 *мм*; *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 72—74° (из сп.). Р-р 10 *г* **IX** в 25 *мл* спирта нейтрализуют 10%-ным NaOH, смесь нагревают до 70° и добавляют нагретый до 80° р-р 14 *г* $Th(NO_3)_4$ в 100 *мл* воды, перемешивают 15 мин. и фильтруют. Осадок сушат нагреванием до 200° в вакууме водоструйного насоса и подвергают сухой перегонке (200—350°, 2 часа; 400°, 1 час). Из дистиллата получают семикарбазон **I**, т. пл. 149—151° (из CH_3OH). Смесь семикарбазона **I** и $(COOH)_2$ подвергают перегонке с паром, выделяют **I**, т. кип. 105—106°/10 *мм*, $[\alpha]^{16}D$ +38,8°, (15 *мг/мл*, сп.), $n^{16}D$ 1,4660, d^{16} 0,9268. Аналогично **XI** переводят в **III**, т. кип. 100—102°/12 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ —20,2° (13,8 *мг/мл*, сп.), $n^{20}D$ 1,4950, d^{20} 0,9082; семикарбазон, т. пл. 125—127° (из CH_3OH). 10 *г* **VII** кипятят 24 часа с 50 *г* HJ (*d* 1,7) и 10 *г* красного P, разбавляют водой, извлекают эфиром **IX**, выход 4 *г*. В тех же условиях остаток от перегонки **XIV** дает **XI**. $(CH_3CH(CO_2C_2H_5)CH_2CH_2CH(C_3H_7)CH_2CH(CO_2C_2H_5))_2O$ **VIIa**. Л. Бергельсон

60667. Структура и полный синтез (±)-тотарола. Барлтроп, Роджерс (The structure and total synthesis of (±) totarol. Barltrop J. A., Rogers N. A. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 13, 397 (англ.)

Осуществлен синтез (±)-тотарола (**I**) из $\Delta^{8\,14}$-(**II**) и $\Delta^{13\,14}$-подокарпен-7-она (**III**). Алкилирование **II** или **III** *изо*-C_3H_7J и *трет*-$C_5H_{11}ONa$ приводит к смеси $\Delta^{8(14)}$-тотарен-7-она (**IV**) и его $\Delta^{13(14)}$-изомера (**V**) (преобладает). При обработке этой смеси N-бромсукцинимидом получают смесь бромкетонов, превращающаяся при кипячении с γ-коллидином в **I**. После очистки от примесей **IV** (хроматографированием на Al_2O_3) выделяют **I** в виде стеклообразной массы, УФ-спектр которой ($\lambda_{макс}$ (в CS_2) 278, 785 *мμ*, ε 1970, 1910) не отличается от спектра природного (±)-**I**.

Л. Бергельсон

60668. Опыты по сольволизу соединений типа $\Delta^{1(9)}$-10-оксиметилокталина. Роу, Мелера, Аригони, Егер, Ружичка (Solvolyseversuche bei Verbindungen vom Typus des $\Delta^{1,9}$-10-Hydroxymethyloctalins. Rowe J. W., Melera A., Arigoni D., Jeger O., Ruzicka L.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 1, 1—12 (нем.; рез. англ.)

С целью установления связи хиноновой к-ты с α-амирином, а также доказательства возможности превращения гомоаллильной группировки в кольце *C* в винилциклопропановую систему изучен сольволиз следующих двух модельных соединений: $\Delta^{1(9)}$ -10-оксиметилокталина (**I**) и 3-ацетата $\Delta^{13(18)}$-олеанендиола-3β, 28 (**II**, диол). При нагревании бензолсульфоната **I** (**Ia**) с пиридином получена смесь углеводородов $C_{11}H_{16}$. Из этой смеси с помощью газового хроматографич. анализа выделено четыре соединения, два из которых идентифицированы как [0,1,4,4]-Δ^1-трициклоундецен (**III**) и [0,4,5]-бициклоундекадиен (**IV**). Строение последних доказано данными УФ- и ИК-спектров поглощения, а также следующим рядом превращений: при гидрировании смеси углеводородов $C_{11}H_{16}$ поглощается 1 моль H_2 и образуются [0,1,4,4]-трициклоундекан (**V**) и $\Delta^{10(11)}$-[0,4,5]-бициклоундецен (**VI**). Разделение этой смеси проводили с помощью OsO_4 и газовой хроматографии. При действии на **V** эфирата BF_3 в CH_3COOH образуется $\Delta^{1(9)}$-10-метилокталин (**VII**). Строение **VII** было доказано встречным синтезом. При действии CH_3MgJ на 2,2-тетраметиленциклогексанон-1 (**VIII**) образуется 1-метил-2,2-тетраметиленциклогексанол-1 (**IX**), при обработке которого эфиратом BF_3 в CH_3COOH получается **VII**. Идентичность препаратов показана данными ИК-спектра, одинаковым положением максимума на газ-хроматограммах, а также окислением обоих продуктов *трет*-бутилхроматом в $\Delta^{1(9)}$-10-метилокталон-2 (**X**). При нагревании 28-метилсульфоната 3-ацетата **II** с пиридином с хорошим выходом образуется ацетат 18,28-*цикло*-$\Delta^{12(13)}$-олеаненола-3β (**XI**, спирт). При сольволизе дибензолсульфоната **II** образуется 3-бензолсульфонат **XI**. При восстановлении последнего $LiAlH_4$ образуется смесь 18,22-*цикло*-$\Delta^{12(13)}$-олеанена (**XII**) и **XI**. Обсужден возможный механизм вышеприведенной р-ции сольволиза. Смесь 11,1 *г* $\Delta^{1(9)}$-2-кето-10-карбэтоксиокталина (**XIII**), 9,4 *г* этандитиола и 10 *мл* эфирата BF_3 перемешивают 15 мин. и получают 14,9 *г* тиокеталя **XIII** (**XIIIa**), т. кип. 154—156°/0,1 *мм*. Р-р 14,5 *г* **XIIIa** в ацетоне прибавляют к кипящей суспензии 100 *г* скелетного Ni (дезактиви-

рованного путем кипячения 2 часа) в 600 *мл* смеси ацетона-CH_3COOH (5 : 1), кипятят 12 час. и получают 5,7 *г* $\Delta^{1(9)}$-10-карбэтоксиокталина, т. кип. 120—121°/10 *мм*, nD 1,492. Р-р 9,2 *г* последнего в 40 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям к суспензии 2,3 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. эфира, кипятят 4 часа и получают 7,3 *г* I, т. кип. 124—126°/10 *мм*, т. пл. 69,5—70°; 3,5-динитробензоат, I, т. пл. 102—103°. К охлажд. до 0° р-ру 8,3 *г* I в 25 *мл* пиридина прибавляют 17,7 *г* $C_6H_5SO_2Cl$ и оставляют на 12 час. при 20°. Полученный **Ia** растворяют в 250 *мл* пиридина, кипятят 12 час. в атмосфере N_2, разлагают 500 *мл* пентана, 30 *мл* конц. HCl и 700 *г* льда, фильтруют через Al_2O_3 и получают 31 *г* смеси **III** и **IV**, т. кип. 81—82°/10 *мм*, газ-хроматограмма имеет 4 максимума со значениями pv 315 (58%), 350 (26%), 384 (8%) и 531 (8%). Р-р 2,4 *г* этой смеси в 30 *мл* CH_3OH гидрируют в присутствии 50 *мг* PtO_2 и получают смесь **V** и **VI**, т. кип. 76—80°/10 *мм*, газ-хроматограмма имеет 4 максимума 272 (52%), 377 (37%), 339 (6%), 325 (5%). Р-р 1,65 *г* смеси **V** и **VI** в 10 *мл* абс. эфира и 1 *г* OsO_4 оставляют на 12 час., полученный продукт (1,15 *г*) вторично обрабатывают OsO_4 и получают 571 *мг* **V**, т. кип. 76—77°/10 *мм*, 211°/760 *мм*, $n^{24}D$ 1,4876, d_4^{24} 0,911. Смесь 814 *мг* **V**, 8,2 *мл* CH_3COOH, 1,3 *мл* эфирата BF_3 кипятят 12 час. и получают **VII**, т. кип. 76—77°/10 *мм*, $n^{24}D$ 1,4926. Смесь 53,1 *г* бициклопентилдиола-1,1′ и 40 *мл* 20%-ной H_2SO_4 нагревают 2 часа, получают 38,5 *г* **VIII**; семикарбазон, т. пл. 188—190°. К р-ру 5 *г* **VIII** в 10 *мл* абс. эфира прибавляют р-р CH_3MgJ (из 10 *г* CH_3J и 2 *г* Mg), кипятят 30 мин. и после хроматографирования получают 4,4 *г* **IX**, т. кип. 102—104°/9 *мм*, и 1 *г* $\Delta^{1,1}$-бициклопентадиена, т. кип. 75°/10 *мм*. Смесь 725 *мг* **IX**, 5 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* эфирата BF_3 оставляют на 2 часа при 20° и получают **VII**. 1 *г* **VII** (полученного из **VIII**) оставляют в смеси с 10 *мл* CH_3COOH и 25 *мл* р-ра *трет*-бутилхромата в C_6H_6 на 12 час. и получают 500 *мг* **X**, т. кип. 98°/0,1 *мм*; семикарбазон, т. пл. 202—203°. Смесь 975 *мг* диацетата-$\Delta^{13(18)}$-олеанендиола-3β,28, 20 *мл* диоксана, 4,4 *мл* 0,42 н. KOH в 90%-ном спирте оставляют при 16° на 20 час. и получают 480 *мг* 3-ацетата **II** (**IIa**), т. пл. 323—233°, $[\alpha]D$ —32° (*c* 0,85). К охлажд. до 0° р-ру 1,5 *г* **IIa** в 40 *мл* абс. пиридина прибавляют 2 *мл* CH_3SO_2Cl в 5 *мл* пиридина, оставляют на 12 час. при 0° и получают 1,58 *г* 28-метансульфоната **IIa**, т. пл. 119—120°, $[\alpha]D$ —54° (*c* 1,06). Смесь 2 *г* метансульфоната **IIa** в 25 *мл* пиридина кипятят 2,5 часа и получают 1,24 *г* 3-ацетата **XI**, т. пл. 249—251°, $[\alpha]D$ +22° (*c* 1,40). К р-ру 2,6 *г* **II** в 75 *мл* пиридина прибавляют при 0° 15 *мл* $C_6H_5SO_2Cl$, оставляют на 16 час. при 20° и получают дибензолсульфонат **II**, т. разл. 85—88°. Смесь 2,5 *г* дибензолсульфоната **II** в 75 *мл* абс. пиридина кипятят 30 мин. и получают 3-бензолсульфонат **XI**, т. пл. 109—110°. Смесь 500 *мг* 3-бензолсульфоната **XI**, 300 *мг* $LiAlH_4$ и 60 *мл* абс. эфира кипятят 4 часа и получают после хроматографирования **XII** (фракция петр. эф.-бзл., 10 : 1), т. пл. 188—190°, и **XI** (эфирная фракция), т. пл. 244—247°, $[\alpha]D$ +13° (*c* 0,92). С. Ананченко

60669. Бромирование тритерпеноидов ряда олеанана и урсана. Ария, Куксон (Bromination of triterpenoids of the oleanane and ursane series. Arya O. P., Cookson R. C.), J. Chem. Soc., 1957, March, 972—978 (англ.)

Исследовано бромирование α-амирина (**I**), β-амирина (**II**), 18α-β-амирина (**III**) и олеаноловой к-ты (**IV**) и описано превращение полученных бромидов. При бромировании ацетата или бензоата **I** в р-ре CH_3COOH-CCl_4 поглощается только 1 моль брома и образуется 12-бром-α-амирин (**V**). Отсутствие перегруппировки при получении **V** доказывается тем, что при восстановлении **V** Na в спирте образуется **I**. Положение Br при C_{12} доказано устойчивостью **V** к продолжительному кипячению его с 10%-ным р-ром KOH в диэтиленгликоле, а также окислением бензоата **V** CrO_3 в бензоат 12-бром-11-кето-α-амирина (**VI**). При восстановлении **VI** $LiAlH_4$ с последующим ацетилированием образуется ацетат 12-бром-$\Delta^{9(11),12}$-α-амирадиенола-3β (**VII**). При восстановлении **VII** Na в спирте с последующим ацетилированием получается ацетат $\Delta^{9(11),12}$-α-амирадиенола-3β (**VIII**). При действии брома на **II** первоначально быстро поглощается 1 моль брома и образуется 12-бром-β-амирин (**IX**), строение которого доказано превращениями, аналогичными с превращением **V**. Второй моль брома поглощается значительно медленнее и дает 12,18-дибром-β-амирин (**X**). При окислении **X** получается 12,18-дибром-11-кето-β-амирин (**XI**). Положение Br при C_{18} в **XI** доказано нагреванием его с коллидином при 300°, при этом образуется ацетат 12-бром-11-кето-β-амирина (**XII**). Аналогичным образом нагревание **X** с коллидином или Zn в CH_3COOH дает 12-бром-18α-β-амирин (**XIII**), идентичный с продуктом бромирования **III**. При окислении **XIII** образуется **XII**. Образование при восстановлении **X** и **XI** производных 18α-ряда подтверждает положение второго атома брома при C_{18}. Подобно **II** бромирование **IV** идет сначала до образования 12-бромпроизводного **IV**, а затем до 12,18-дибромпроизводного **IV**. При окислении последних бромидов образуются соответствующие 11-кетоны. При обработке 12,18-дибромпроизводного **IV** коллидином получается соответствующий бромлактон (**XIV**). На основании данных УФ-спектра авторы предполагают, что Br при C_{18} имеет экваториальное положение. К р-ру 3,52 *г* бензоата **II** в 70 *мл* CCl_4 прибавляют 10,2 *мл* 10,4%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH и 120 *мл* CH_3COOH и оставляют на 5 час. в темноте, получают бензоат **IX**, т. пл. 140—145° и 216—217°, $[\alpha]D$ +44°. 6 *мл* 3%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH прибавляют к р-ру 487 *мг* ацетата **II** в 20 *мл* CCl_4 и 10 *мл* CH_3COOH, получают ацетат **IX**, т. пл. 237—238°, $[\alpha]D$ +44°. Смесь 3 *г* бензоата **II**, 20 *мл* CCl_4, 150 *мл* CH_3COOH и 100 *мл* 3%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH оставляют на 3 дня в темноте, получают бензоат **X**, т. пл. 214—215° (разл.), $[\alpha]D$ +50°. Аналогичным образом из ацетата **II** получен ацетат **X**, т. пл. 234—235° (разл.), $[\alpha]D$ +39°. **III** поглощает бром значительно медленнее чем 18-β-эпимер и дает **XIII**, т. пл. 218—219° (разл.), $[\alpha]D$ +47°. Смесь 1 *г* ацетата **X** кипятили 3 часа с большим избытком Zn в CH_3COOH и получили **XIII**, т. пл. 215—216°. Ацетат **X** при нагревании (300°, 12 час) дает с 25%-ным выходом **XIII**. Смесь 2,46 *г* бензоата **I**, 30 *мл* CCl_4, 45 *мл* CH_3COOH и 7,7 *мл* 10,4%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH оставляют на 2 дня и получают **V**, т. пл. 237—238°, $[\alpha]D$ +65°. Аналогично из ацетата **I** получен ацетат **V**, т. пл. 272—273°, $[\alpha]D$ +66°. Прибавляют постепенно Na к р-ру 470 *мг* бензоата **IX** в 20 *мл* кипящего амилового спирта до насыщения и получают **II**, т. пл. 195—196°, $[\alpha]D$ +87°; ацетат **II**, т. пл. 240—241°. Аналогичным образом из бензоата **V** получается **I**, т. пл. 184—185°, $[\alpha]D$ +82°. Смесь 700 *мг* бензоата **IX**, 350 *мг* CrO_3 и 90 *мл* CH_3COOH

нагревают 40 мин. при 82—85° и получают бензоат **XII**, т. пл. 246—247°, [α]*D* +54°. При окислении аналогичным образом ацетата **IX** образуется ацетат **XII**, т. пл. 276—277°, [α]*D* +51°. При окислении ацетата **XIII** в вышеописанных условиях образуется **XII**, т. пл. 263—264°, [α]*D* +49°. Смесь 200 *мг* ацетата **XI** и 6 *мл* коллидина нагревают 24 часа при 300°, получают 100 *мг* ацетата **XII**. При окислении бензоата **V** образуется бензоат **VI**, т. пл. 252—253°, [α]*D* +100°. К р-ру 450 *мг* $LiAlH_4$ в 110 *мл* эфира прибавляют р-р 890 *мг* бензоата **XII** в 5 *мл* C_6H_6 и 30 *мл* эфира и смесь кипятят 45 мин., затем полученный продукт кипятят (3 часа) с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, содержащего 15 *мг* *п*-CH_3-$C_6H_4SO_3H$ и получают ацетат 12-бром-$\Delta^{9(11),12}$-β-амирадиенола-3β (**XIVa**), т. пл. 213—214°, [α]*D* +206°. Аналогичным образом из бензоата **VI** получают ацетат **VII**, т. пл. 212—213°, [α]*D* +229°. К р-ру 400 *мг* **XIVa** в 20 *мл* кипящего амилового спирта прибавляют Na и после ацетилирования получают ацетат $\Delta^{9(11),12}$-β-амирадиенола-3β, т. пл. 215—216°, [α]*D* +335°. $\Delta^{9(11),12}$-β-амирадиенол-3β имеет т. пл. 211—212°, а его бензоат 248—249°. При аналогичном восстановлении **VII** образуется **VIII**, т. пл. 166—167°, [α]*D* +305°. Смесь 200 *мг* бензоата **X** в 200 *мл* CH_3COOH окисляют при 82—85° 30 мин. р-ром 100 *мг* CrO_3 в 5 *мл* CH_3COOH и получают бензоат **XI**, т. пл. 253—254° (разл.), [α]*D* +59°. 3 *мл* 3%-ного р-ра брома в CH_3COOH прибавляют по каплям (90°, 30 мин.) к р-ру 234 *мг* бензоата **XII** в 60 *мл* CH_3COOH, оставляют еще на 1 час при 90° и получают бензоат **XI**. Последний не изменяется при кипячении 3 часа с HBr в CH_3COOH или кипячении 90 мин. с коллидином. При аналогичном окислении ацетата **X** получен ацетат **XI**, т. пл. 247—248° (разл.), [α]*D* +51°. Р-р 270 *мг* бензоата 11-кето-$\Delta^{12,18}$-β-амирадиенола-3β в 200 *мл* эфира прибавляют к р-ру 500 *мг* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира и кипятят 1 час, после чего полученный продукт кипятят 3 часа с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и получают ацетат $\Delta^{9(11),12,18}$-амиратриенола-3β, т. пл. 180—181°, [α]*D* +510°. Последний получается при дегидрировании ацетата **II** с N-бромсукцинимидом. Р-р 580 *мг* бензоата 11-кето-β-амирина в 10 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 50 *мл* 4,2%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH в присутствии 10 капель 50%-ного р-ра HBr в CH_3COOH, получают **XI**, т. пл. 215° и 234—235° (разл.), [α]*D* +455°. Р-р 1,55 *г* метилового эфира О-ацетилолеаноле-вой к-ты (**XV**) в 20 *мл* CCl_4 и 100 *мл* CH_3COOH обрабатывают 16 *мл* 3%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH и получают метиловый эфир 12-бром-О-ацетилолеанолевой к-ты (**XVI**), т. пл. 217—218°, [α]*D* +32°. Смесь 1,09 *г* **XV**, 50 *мл* CCl_4, 125 *мл* CH_3COOH и 50 *мл* 2%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH оставляют на 3 дня и получают метиловый эфир 12,18-дибром-О-ацетилолеаноленовой к-ты (**XVII**), т. пл. 210—212° (разл.), [α]*D* +38°. Смесь 700 *мг* **XVI**, 53 *мл* CH_3COOH, 500 *мг* CrO_3 и 3 капли воды нагревают при 100° 45 мин. и получают метиловый эфир 12-бром-11-кето-О-ацетилолеаноленовой к-ты, т. пл. 276—277°, [α]*D* +62°. При аналогичном окислении **XVII** образуется метиловый эфир 12,18-дибром-11-кето-О-ацетилолеаноленовой к-ты (**XVIII**), т. пл. 230° (разл.), [α]*D* +54°. Р-р 180 *мг* **XVIII** в 2 *мл* коллидина нагревают 16 час. при 200° и получают 140 *мг* **XIV**, т. пл. 325—326° (разл.), [α]*D* −23°. При нагревании **XVIII** (5 мин., 230—235°) также получается **XIV**. Все [α]*D* измерены в $CHCl_3$. Приведены данные УФ-спектров для **V**, бензоата **VI**, ацетата **VII**, бензоатов **IX—XII**, **XI**, ацетата **XII**, **XII**, **XIV**, **XVIII** и ИК-спектра для ацетата и бензоата **XII** и **XIV**. С. Ананченко

60670. Конденсация 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина с 3-метил-3-циклопентендионом-1,2. Структура аддукта Дане. Сингх (Condensation of 1-vinyl-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalene and 3-methyl-3-cyclopentene-1,2-dione. Structure of Dane's adduct. Singh Gurbakhsh), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6109—6115 (англ.)

Установлено, что при конденсации 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина (**I**) с 3-метил-Δ^3-циклопентендионом-1,2 (**II**) образуется 1-метил-7-метокси-1,2-циклопентен-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрендион-4′,5′ (**III**) и 2-метил-7-метокси-1,2-циклопентен-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрендион-3′,4′ (**IV**) и что приписанная аддукту **III** (Dane, Schmitt, Liebigs, Ann. Chem., 1939, **537**, 246) структура была ошибочной. Строение **III** и **IV** доказано расщеплением. В качестве модели служил *цис*-$\Delta^5$8-метилгидриндендион-1,2 (**V**), полученный при конденсации **II** с бутадиеном. Обработка **V** щел. H_2O_2 дала *цис*-Δ^4-2-метил-2-карбоксициклогексен-1-уксусную к-ту (**VI**), образующую при гидрировании известную *цис*-2-метил-2-карбоксициклогексан-1-уксусную к-ту (**VII**). При обработке **III** щел. H_2O_2 образуется 1-метил-1-карбокси-7-метокси-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрен-2-уксусная к-та (**VIII**) с примесью продукта, которому авторы приписывают структуру лактона (**IX**). Декарбоксилирование **VIII** и последующая дегидрогенизация приводят к 1,2-диметил-7-метоксифенантрену (**X**). Диметиловый эфир **VIII** (**VIIIa**) при попытке кислой изомеризации возвращается неизмененным, что подтверждает наличие в **III** двойной связи в положении $C_{(11)}$—$C_{(12)}$. Обработка **VIII** HCl в CH_3COOH дает лактокислоту (**XI**), образующую при обработке CH_2N_2 метиловый эфир (**XIa**), лактонная структура которого подтверждается данными УФ- и ИК-спектров. Строение **VIII** подтверждено также ее синтезом из диметилового эфира *цис*-1-метил-7-метокси-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрендикарбоновой-1,2 к-ты (**XII**, к-та **XIIa**) по методу Арндта — Эйстерта. При гидролизе **XII** образуется смесь 1-метилового эфира **XIIa** (**XIIб**) и **XIIa**. При действии $(COCl)_2$ на **XIIб** получен хлорангидрид **XIIб** (**XIII**). Действие CH_2N_2 на **XIII** с последующей обработкой образующегося диазокетона Ag_2O приводит к **VIIIa**. Структура **IX** принимается авторами на основании данных ИК- и УФ-спектров метилового эфира **IX** (**IXa**). Обсуждается возможный механизм образования **IX** из **III**. Структура **IV** доказана следующим образом: при обработке H_2O_2 маточных р-ров после выделения **III** получена 2-метил-2-карбокси-7-метокси-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрен-1-уксусная к-та (**XIV**), идентичная с полученной ранее (Heer, Miescher, Helv. chim. acta, 1948, **31**, 1289) и неизменяющаяся при обработке HCl-CH_3COOH. При кипячении **XIV** с $(CH_3CO)_2O$ образуется ангидрид **XIV**, который дегидрируется в **X**. Частичное дегидрирование **XIV** дает *цис*-2-метил-2-карбокси - 7-метокси-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен-1-уксусную к-ту (**XV**). Образование **III** и **IV** объясняется соответствующей схемой поляризации **I** и **II**. **II** получают окислением 1-метилциклопентенона-5 (**XVI**) при помощи SeO_2 по известному методу (Dane, Schmitt, Rautenstrauch, Liebigs, Ann. Chem., 1937, **532**, 29) с выходом 35,2%. **XVI** готовят по описанному ранее методу (Gaddis, Butz, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1203), но со следующими улучшениями: конц. HCl прибавляют к смеси 1-метилциклопентена, C_2H_5ONO и CH_3COOH при —10° и, если проводят опыт с 20-кратными кол-вами реагентов против указанных, получают 1-метилциклопентеннитрозохлорид с выходом 70%. Дегидрогалогенирование можно проводить также с кол-вами в 10 раз большими. Выход **XVI** составляет 75%. Смесь 4,5 *г* **II**,

30 *мл* бутадиена и 100 *мг* гидрохинона нагревают 40 час. при 100°, удаляют избыток бутадиена и обрабатывают остаток избытком 4%-ного р-ра NaOH. Щел. р-р промывают эфиром, разлагают разб. HCl и отфильтровывают **V**, выход 74,6%, т. пл. 123—125°(из эф.). Если проводить указанную конденсацию без гидрохинона, выход **V** снижается до 25%. К р-ру 1 *г* **V** в 25 *мл* 4%-ного р-ра NaOH при осторожном нагревании приливают за 10 мин. 5 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревают 15 мин. при 100°, охлаждают льдом и обрабатывают разб. HCl, выпадающую **VI** растворяют в разб. р-ре $KHCO_3$, фильтруют от примесей, обрабатывают HCl и получают чистую **VI**, выход 80%, т. пл. 175—176° (из воды). При гидрировании 1 *г* **VI** в 20 *мл* CH_3COOH с 100 *мг* PtO_2 образуется **VII**, т. пл. 165—165,5° (из ксилола-петр. эф.), выход ~ 100%. Смесь 20 *г* **I** и 14 *г* **II** в 250 *мл* диоксана кипятят 50 час. в атмосфере N_2. Диоксан отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают избытком 4%-ного р-ра KOH, нерастворяющиеся примеси удаляют экстрагированием эфиром. Щел. р-р разлагают разб. HCl, экстрагируют бензолом и получают смесь **III** и **IV**, масло, выход 73%. Его обрабатывают 100 *мл* CH_3OH, охлаждают и через 12 час. выделяют **III**, выход 23,4%, т. пл. 178—179° (из бзл. и CH_3OH). Р-р 1 *г* **III** в 30 *мл* 2 н. KOH обрабатывают 8 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревают 20 мин. при 100°, охлаждают льдом и разлагают разб. HCl. Выпадающий продукт очищают осаждением из р-ра $KHCO_3$ и получают с почти колич. выходом смесь **VIII** и **IX**, из которой выделяют **VIII**, выход 0,7 *г*, т. пл. 214—215° (из смеси этилацетата и циклогексана). Кипячение 200 *мг* **VIII** с 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ дает ангидрид **VIII**, т. пл. 162—163° (из бзл.-петр. эф.). При обработке **VIII** избытком CH_2N_2 в эфире образуется **VIIIa**, т. пл. 88,5—89,5° (из CH_3OH). Смесь **VIII** и **IX** обрабатывают избытком CH_2N_2 и из 1 *г* полученной смеси выделяют **IXa**, выход 10—15 *мг*, т. пл. 201—203° (из этилацетата). Смесь 500 *мг* **VIII**, 500 *мг* 10%-ного Pd/C и 4 *мл* ацетона нагревают 10 час. при 320° в запаянной трубке, после обычной обработки и фильтрования через Al_2O_3 выделяют **X**, т. пл. 153,5—155,5°. Р-р 500 *мг* **VIII** в 10 *мл* лед. CH_3COOH насыщают сухим HCl, через 12 час. удаляют CH_3COOH, остаток растворяют в р-ре $KHCO_3$ и после обычной обработки получают **XI**, выход 50—60%, т. пл. 192—193° (из этилацетата-циклогексана). При обработке **XI** избытком CH_2N_2 образуется **XIa**, т. пл. 125° (из CH_3OH). Полученную при конденсации **I** с цитраконовым ангидридом 1-метил-7-метокси-1,2,3,9,10,11-гексагидрофенантрен - 1,2-дикарбоновую к-ту переводят обработкой CH_2N_2 в соответствующий диметиловый эфир, т. пл. 163—164°, и изомеризуют его обработкой сухим HCl в $CHCl_3$ в **XII**, т. пл. 86° (из CH_3OH). Смесь 5 *г* **XII**, 15 *г* K_2CO_3 и 50 *мл* воды кипятят 7 час., по охлаждении подкисляют HCl и получают **XIIa**, выход 1,3 *г*, т. пл. 221—223° (из этилацетата). При добавлении к конц. маточным р-рам от **XIIa** небольшого кол-ва циклогексана выделяют **XIIб**, выход 1,6 *г*, т. пл. 176—177° (из этилацетата-циклогексана). К суспензии 2 *г* **XIIб** в 10 *мл* $CHCl_3$ добавляют 3 *мл* $(COCl)_2$, смесь выдерживают 35 мин., удаляют р-рители в вакууме и получают **XIII**. Р-р **XIII** в 50 *мл* эфира обрабатывают эфирным р-ром CH_2N_2, через 1 час удаляют эфир в вакууме, оставшийся твердый диазокетон растворяют в 20 *мл* CH_3OH и при кипячении в течение 1 часа добавляют к нему небольшими порциями 1 *г* Ag_2O. По окончании фильтруют, удаляют CH_3OH в вакууме, бензольный р-р остатка фильтруют через Al_2O_3 и выделяют **VIIIa**. **IV**, выделенный при конц-ии маточных р-ров от **III** в виде масла, закристаллизовать не удалось. При окислении 2 *г* **IV** щел. H_2O_2, аналогично описанному выше для **III**, образуется **XIV**, выход 0,3—0,4 *г*, т. пл. 220—221° (из этилацетата). После обработки сухим HCl в CH_3COOH **XIV** возвращается неизмененной. При обработке **XIV** $(CH_3CO)_2O$ образуется ангидрид, т. пл. 148—149° (из бзл.-петр. эф.). Маточные р-ры от **XIV** упаривают досуха, остаток обрабатывают CH_2N_2, образующийся диэфир перегоняют в высоком вакууме и омыляют избытком 20%-ного р-ра KOH. Образующуюся полутвердую к-ту превращают снова в диметиловый эфир, при гидролизе которого получают только **XIV**, выход 90—100 *мг*. Смесь 200 *мг* **XIV** в 20 *мл* ксилола и 200 *мг* 10%-ного Pd/C кипятят 30—40 мин. и после обычной обработки выделяют **XV**, т. пл. 229—231° (из ксилола-CH_3COOH). При обработке **XIV**, аналогичной описанной выше для **VIII**, образуется **X**. М. Бурмистрова

60671. Стереохимический контроль ангулярного метилирования. Стереоселективный полный синтез 9,11-дегидростероидов. Джонсон, Аллен (Stereochemical control of angular methylation. A stereoselective total synthesis of a 9,11-dehydrosteroid. Johnson William S., Allen Duff S., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1261—1262 (англ.)

Установлено, что замена тетрагонального углерода в кольце циклогексана на тригональный препятствует «трансподходу» электрофильного агента в р-циях замещения. Так при метилировании 2-фурфурилиден-Δ^6-окталона-1 с помощью CH_3J *трет*-бутилата K получается с выходом 56% 2-фурфурилиден-9-метил-Δ^6-*транс*-окталон-1, т. пл. 75,5—76,5°, конфигурация которого доказана окислением щел. H_2O_2 с последующим гидрированием полученной ненасыщ. к-ты в известную *транс*-2-карбокси-2-метилциклогексил-β-пропионовую к-ту. Этот метод применен и к синтезу *dl*-Δ^9-андростенол-3β-она-17 (**I**). При действии на 18-нор- -гомоандростандиол-3β,11β-он-17 (**II**) янтарным ангидридом и последующем метилировании получен 3-метилсукцинат **II**, т. пл. 168,5—169,5°, который дегидратацией с $POCl_3$ в пиридине был переведен в 3-метилсукцинат 18-нор-D-гомо-$\Delta^{9(11)}$-андростенол-3β-он-17, т. пл. 126,5—127,5. Омыление последнего с последующей конденсацией с фурфуролом привело к фурфурилиденкетону, т. пл. 190—191,5°, который при метилировании дал *транс*-кетон (**III**), выход 69%, т. пл. 202—204°. Последовательное окисление **III** H_2O_2, обработка CH_2N_2, циклизация с помощью *трет*-бутилата K в C_6H_6 и, наконец, декарбометоксилирование с HCl в CH_3COOH привело к **I**, т. пл. 158,5—161,5°. С. Ананченко

60672. Окисление холестерина при облучении. Добен, Пайо (Radiation induced oxidation of cholesterol. Dauben William G., Payot Pierre H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 21, 5657—5660 (англ.)

Показано, что меченный C^{14} холестерин (**I**) в присутствии воздуха образует 5,6- или 7-окси- и кетосоединения. В вакууме **I** оказался весьма стабильным, так же как и обычный холестерин (**II**) на воздухе, но в отсутствие УФ-облучения. С другой стороны, **II** на воздухе, и при облучении приводит к тем же самым продуктам окисления. 7-кетохолестерин (**III**) был получен путем окисления ацетата **II** (*трет*-$C_4H_9O)_2CrO_2$. Восстановление ацетата **III** $LiAlH_4$ привело к 7β-оксихолестерину (**IV**), который при действии к-т дал 7α-оксихолестерин (**V**). Гидроксилированием **II** H_2O_2 в HCOOH был получен холестантриол-3β,5α,6β (**VI**), т. пл. 229—233°, окисленный N-бромсукцинимидом в

холестандиол-3β,5α-он-6 (**VII**), т. пл. 233—235°. Образцы **I** с меченым C_4 (**VIII**), C_{26} (**IX**) и C_{24} (**X**) были получены методами, описанными ранее (J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4248; 1951, **73**, 4463). Все полученные соединения очищались хроматографированием. Состав экспонированных образцов изучался хроматографированием смеси 1 *мг* образца **I** с **II** и одним из **III—VII** и определения активности фракции. При этом **IX** (2 года) показал наличие активностей в следующих фракциях: **II** — 68%, **III** — 12%, **IV** (диацетат **IV**) — 9%, **V** (диацетат **V**) — 14%, **VI** — 6%, **VII** — 2%. Свежеприготовленный **X**, т. пл. 145—146°, показал активность 1% в фракции **III**; **X** (15 месяцев в темноте), т. пл. 129—130°, показал 93% активность в фракции **II** и 3% в фракции **III**; **X** (1 месяц с пропусканием воздуха и 14 месяцев в вакууме в темноте), т.пл. 129—130°, показал 87% активности в фракции **II** и 7% активности в фракции **III**; а **X** (15 месяцев на свету), т. пл. 126—127, показал 83% активности в фракции **II**, 5% активности в фракции **III** и 5% активности в фракции **IV**. Образец **VIII**, т. пл. 146—147°, экспонированный на воздухе (3 месяца) показал т. пл. 129—130° и активность 92% в фракции **II** и 7% в фракции **III**, а **VIII** (10 недель в вакууме в темноте) показал т. пл. 146—147° и отсутствие примесей. Образец **II** т. пл. 146—147° (1 год в вакууме в темноте) остался неизмененным, так же как **II** (1 год в темноте), **II** (18 месяцев в темноте). А. Камерницкий

60673. **Стероиды. XV. Реакции присоединения хлорноватистой кислоты к Δ^5-холестенону-3 и его этиленкеталю.** **Мори, Морита, Мукава** (Steroids. XV. Hypochlorous acid addition reactions of Δ^5-Cholesten-3-one and its ethyleneketal. Mori Susumu, Morita Ken-ichi, Mukawa Fumikazu), Proc. Japan Acad., 1956, **32**, № 8, 585—587 (англ.)

Δ^5-Холестенон-3 (**I**) присоединяет HOCl с образованием 6β-хлорхолестанол-5-она-3 (**II**), тогда как другие Δ^5-стероиды в аналогичных условиях дают 5α-хлор-6β-оксипроизводные. **II** образуется также при р-ции **I** или его этиленкеталя (**III**) с хлорангидридом изоциануровой к-ты (**IV**). Кислый гидролиз **II** или 6-моноацетата холестандиол-5,6β-она-3 (**V**) приводит к холестандиону-3,6 (**VI**), причем **II** изомеризуется значительно быстрее, чем **IV**. К р-ру 3 *г* **I** в 75 *мл* эфира добавляют суспензию 1,5 *г* $Ca(OCl)_2$ в 30 *мл* воды и затем 2 *мл* CH_3COOH, кипятят 45 мин. и выделяют **II**, выход 325 *мг*, т. пл. 214—216° (разл.; из CH_3OH-ацетона). К нагретому р-ру 1 *г* **I** в 50 *мл* ацетона добавляют последовательно 5 *мл* воды, 2 *мл* CH_3COOH и 0,5 *г* **IV**, смесь кипятят 10 мин., выливают в воду, эфиром извлекают **II**, выход 0,5 *г*. В тех же условиях 1 *г* **III** и 0,5 *г* **IV** дают 0,45 *г* **II**. Восстановлением **II** Zn и CH_3COOH получают Δ^4-холестенон-3 (**VII**). Кипячение **II** с Na_2CO_3 в спирте приводит к Δ^4-холестенол-6α-ону-3. Р-р 30 *мг* **II** в 10 *мл* спирта, содержащего несколько капель HCl (к-ты), кипятят 3 часа, при разбавлении водой выпадает **VI**, выход 20 *мг*, т. пл. 172—173° (из водн. ацетона). Аналогично **VI** образуется из **V** или ацетата 5-хлорхолестанол-6β-она-3. Сообщение XIV см. РЖХим, 1956, 58160. Л. Бергельсон

60674. **Стероиды. XVI. Δ^4-холестенол-6α-он-3. Морита** (Steroids. XVI. Δ^4-Cholesten-6α-ol-3-one. Morita Ken-ichi), Proc. Japan Acad., 1956, **32**, № 8, 588—591 (англ.)

При восстановлении посредством Zn в спирте в присутствии $NaHCO_3$ 6β-хлорхолестанол-5-он-3 (**I**) дает Δ^4-холестенон-3 (**II**) и Δ^4-холестенол-6α-он-3 (**III**), образующийся также при действии на **I** $NaHCO_3$ в 90%-ном спирте. Под влиянием HCl (к-ты) **III** переходит в холестандион-3,6 (**IV**). Превращение **I** в **III** проходит через промежуточное образование 5α,6α-оксидохолестанона-3 (**V**), полученного при р-ции **I** с $NaHCO_3$ в 98%-ном спирте. В 90%-ном спирте в присутствии $NaHCO_3$ **V** переходит в **III**; **V** идентичен с так называемой «β-окисью Δ^5-холестенона-3» (Ruzicka L., Bosshard W., Helv. Chim. Acta, 1937, **20**, 244). При действии спирт. р-ра $NaHCO_3$ ацетат 5-хлорхолестанол-6β-она (**VI**) и 6-моноацетат холестандиола-5,6β-она-3 (**VII**) переходят в Δ^4-холестенол-6β-он-3 (**VIII**). Смесь 51 *мг* **I**, 0,5 *г* Zn-пыли, 50 *мг* $NaHCO_3$ и 5 *мл* спирта кипятят 3 часа; фильтруют, фильтрат упаривают, добавляют каплю воды и выделяют **II**, выход 18 *мг*, т. пл. 80° (из водн. сп.). Маточный р-р от **II** кипятят 30 мин. с HCl (к-той). Выпадает **IV**, выход 15 *мг*, т. пл. 170° (из водн. сп.). Р-р 300 *мг* **I**, 200 *мг* $NaHCO_3$ и 40 *мл* 98%-ного спирта кипятят 1,5 часа, фильтруют, фильтрат упаривают, разбавляют водой и выделяют **V**, выход 40 *мг*, т. пл. 122° (из сп.). **V** переходит при обработке HCl в среде $CHCl_3$ в **I**, а при действии спирт. р-ра HCl — в **IV**. 300 *мг* **I** и 200 *мг* $NaHCO_3$ в 40 *мл* 90%-ного спирта кипятят 1,5 часа. Получают **III**, выход 89%, т. пл. 160° (из водн. сп.). Р-р 20 *мг* **VI** и 0,15 *г* CH_3COONa в 8 *мл* спирта кипятят 1 час, упаривают, при разбавлении водой выпадает ацетат **VIII**, т. пл. 100—101° (из водн. ацетона — CH_3OH). Смесь 10 *мг* **VI** и 20 *мг* $NaHCO_3$ в 10 *мл* 99%-ного спирта кипятят 1 час; получают ацетат **VIII**. При кипячении (45 мин.) 20 *мг* **VII** и 20 *мг* $NaHCO_3$ в 5 *мл* 95%-ного спирта получают ацетат **VIII** с выходом 6 *мг*. 50 *мг* **VI** и 30 *мг* $NaHCO_3$ в 20 *мл* 90%-ного спирта кипятят 1,5 часа. Выделяют **VIII**, выход 35 *мг*, т. пл. 190—191° (из водн. ацетона-CH_3OH). Приведены данные об УФ-спектрах **III**, **VIII** и ацетата **VIII**. Л. Бергельсон

60675. **Синтез желчных стерокислот. XXVI. Синтез 26-этилбисгомохолантриола-3,7,12. Камэо. XXVII. Обмен дегидрохолевой кислоты в *Penicillium islandicum*. I. Симоно** (The synthesis of stero-bile acids. XXVI. The synthesis of trihydroxy-26-ethyl-bishomocholane. Kameo Hitoshi XXVII. The metabolism of dehydrocholic acid by *Penicillium islandicum*. 1. Shimono Katsutoshi), Proc. Japan Acad., 1956, **32**, № 8, 605—606; 607—610 (англ.)

XXVI. Синтезирован 26-этилбисгомохолантриол-3α,7α,12α (**I**), окисленный далее в 26-этилбисгомохолантрион-3,7,12 (**II**). Р-р 15 *г* триацетата амида холевой к-ты в 100 *мл* абс. эфира прибавляют за 30 мин. к р-ру *н*-C_4H_9MgBr (из 40 *г* *н*-C_4H_9Br и 7,23 *г* Mg в 100 *мл* абс. эф.), реакционную массу кипятят 4 часа, разлагают, продукт р-ции гидролизуют кипячением 0,5 часа с 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH и получают 3,7,12-триоксинорхолил-*н*-бутилкетон (**III**), выход 2,5 *г*, т. пл. 153° (из этилацетата и ацетона). Смесь 2,0 *г* **III**, 40 *мл* триэтиленгликоля, 2,5 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 4 *г* NaOH нагревают 30 мин. при 180; затем отгоняют воду, остаток нагревают еще 2 часа при 190—200°, выливают в воду и получают **I**, выход 0,9 *г*, т. пл. 171° (из этилацетата). К р-ру 300 *мг* **I** в 15 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют за 30 мин. р-р 100 *мг* CrO_3 в 5 *мл* лед. CH_3COOH и разбавлением водой выделяют **II**, т. пл. 238° (из CH_3OH); триоксим, т. пл. 242° (из CH_3OH).

XXVII. Изучен обмен дегидрохолевой к-ты в *Penicillium islandicum*, культура которой выращивалась на видоизмененной питательной среде Чапека, содержащей 3,0 *г* Na_2HPO_4, 2,0 *г* $NaNO_2$, 0,5 *г* KCl, 0,05 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,01 *г* $FeSO_4$ и 3,0 *г* глюкозы на 1000 *мл* воды (pH такой среды в ходе развития культуры изменяется в пределах 7,4—8,0). Из продуктов обмена при 30° выделены 3,12-дикето-$\Delta^{4,6}$-биснорхоладиеновая к-та (**IV**), т. пл. 250° (из ацетона), к-та с т. пл. 268° и к-та, метиловый эфир которой имеет т. пл. 209°. Приведена кривая ИК-спектра метилового эфира **IV**, т. пл. 182° (из CH_3OH). Сообщение XXV см. РЖХим, 1957, 41248. В. Коптюг

60676. Дегидратация желчных кислот и их производных. V. Дегидратация прегнандиол-3α,6α-она-20. Синтез прогестерона из гиодезоксихолевой кислоты. Ямасаки, Усидзава (Dehydration of bile acids and their derivatives. V. Dehydration of 3α,6α-dihydroxy-pregnane-20-one. Synthesis of progesterone from hyodeoxycholic acid. Yamasaki Kazumi, Ushizawa Isamu), Proc. Japan Acad., 1956, **32**, № 8, 611—614 (англ.)

Прогестерон (**I**) синтезирован двумя путями, исходя из гиодезоксихолевой к-ты (**II**). Метод А. Из метилового эфира **II** по методу авторов (Proc. Japan Acad., 1952, 28, 546) получают 24,24-дифенилхолантриол-3α,6α,24 (**III**). 60 *г* неочищ. **III** кипятят 40 час. с 10 *г* CH_3COOK и 40 *мл* C_5H_5N в 400 *мл* CH_3COOH и получают 3α,6α-диацетоксибиснорхоланилдифенилэтилен (**IV**), выход 57 *г*, т. пл. 123—125° (из ацетона). 5 *г* **IV** кипятят 15 мин. с 2,4 *г* N-бромсукцинимида в 220 *мл* CCl_4 при освещении 500-*вт* лампой; продукт р-ции нагревают 1 час при 100° в 40 *мл* C_5H_5N, полученный р-р обрабатывают разб. HCl и этилацетатом извлекают 3α,6α-диацетокси-$\Delta^{20(22)}$-*бис*-норхоленилдифенилэтилен (**V**), выход 3 *г*, т. пл. 130—131° (из этилацетата). К 6 *г* **V** в смеси 20 *мл* $CHCl_3$, 20 *мл* CH_3COOH и 4 *мл* воды прибавляют при —10°, р-р 4 *г* CrO_3 в 65 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* воды; через 1 час смесь нагревают до 0°, выдерживают 3 часа при 0°, обрабатывают р-ром $NaHSO_3$ и извлекают эфиром; из продукта р-ции с помощью реактива Жирара Р (5 *г*) выделяют диацетат прегнандиол-3α,6α-она-20 (**VI**), выход 700 *мг*, т. пл. 130—131° (из CH_3OH). **VI** (700 *мг*) при кипячении 1 час с K_2CO_3 в CH_3OH дает прегнандиол-3α,6α-он-20 (**VII**), выход 550 *мг*, т. пл. 95° (из бзл.). **VII** нагревают 20 час. при 50° с 5 *мл* $POCl_3$ и 10 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ и получают 3-хлор-Δ^5-прегненон-20 (**VIII**), выход 250 *мг*, т. пл. 143° (из CH_3OH). 200 *мг* **VIII** кипятят 3 часа с 2 *г* CH_3COOK в 5 *мл* CH_3COOH; выделенный разбавлением водой ацетат омыляют действием K_2CO_3 в CH_3OH и получают прегненолон (**IX**), выход 100 *мг*, т. пл. 187—191° (из CH_3OH). **IX** (100 *мг*) при окислении 19 *г* (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$ в смеси 8 *мл* ацетона и 10 *мл* C_6H_6 (80°, 20 час.) дает **I**, выход 55 *мг*, т. пл. 125—127° (из CH_3OH). Метод Б. **III** переводят (см. ссылку выше) в 3β-ацетокси-Δ^5-*бис*-норхоленилдифенилэтилен (**X**). Р-р 5 *г* **X** в смеси 5 *мл* $CHCl_3$ и 5 *мл* CH_3COOH насыщают при 0° HCl, выдерживают 12 дней при 0° и выделяют 3β-ацетокси-5-хлорбиснорхоланилдифенилэтилен (**XI**), выход 3,5 *г*, т. пл. 177—181° (из ацетона). Аналогично превращению **IV** → **V** из **XI** (4 *г*) получают 3β-ацетокси-5-хлор-$\Delta_2^{0(22)}$-биснорхоленилдифенилэтилен (выход 1,7 *г*, т. пл. 192—194°), окисленный далее (аналогично **V**) действием 0,45 *г* CrO_3 (сначала при 5—10°, а затем 4 часа при 20°) в ацетат 5-хлорпрегнанол-3β-она-20 (**XII**), выход 250 *мг*, т. пл. 188—190° (из сп.). **XII** (200 *мг*) кипячением 2 часа со 150 *мг* K_2CO_3 в 1 *мл* CH_3OH переводят в **IX** (выход 50 *мг*), при окислении которого по Оппенауэру получают **I**, т. пл. 125—135°

В. Коптюг

60677. Превращение стигмастерина в 17α-оксипрегненолон и 17α-оксипрогестерон. Чеймберлин, Тристрам, Утне, Чемерда (The transformation of stigmasterol to 17α-hydroxypregnenolone and 17α-hydroxyprogesterone. Chamberlin E. M., Tristram E., Utne T., Chemerda J. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 456—459 (англ.)

Описано превращение ацетата стигмастерина (**I**) в 17α-оксипрегненолон (**II**) и 17α-оксипрогестерон (**III**). Полученный из **I** ацетат 5α-хлорстигмастерина (**IV**) при озонировании образует 3β-ацетокси-5α-хлорбиснорхоланаль-22 (**V**). Бромирование **V** и дегидробромирование образующегося 3β-ацетокси-5α-хлор-20-бромбиснорхоланаля-22 (**VI**) приводит к $\Delta^{17(20)}$-3-β-ацетокси-5α-хлорбиснорхоленалю-22 (**VII**), который при обработке мононадфталевой к-той (**VIII**) дает 3-ацетат 20-формиат-5α-хлор-17,20-эпоксипрегнандиола-3β-20 (**IX**). Щел. гидролиз **IX** дает **II**, а кислый гидролиз **IX** приводит к 5α-хлорпрегнандиол-3β,17-ону-20 (**X**). Окисление **X** дает **III**. Смесь 3200 *мл* $CHCl_3$ и 800 *мл* спирта насыщают HCl при 10°, растворяют в ней 100 *г* **I** и оставляют на 67 час. при 8°. Р-р промывают водой и $NaHCO_3$, высушивают, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 750 *мл* пиридина, приливают 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и через 12 час. отфильтровывают **IV**, выход 71%, т. пл. 183—185° (из этилацетата). От р-ра 26 *г* **IV** в 1400 *мл* $CHCl_3$ отгоняют 200 *мл* $CHCl_3$, приливают 25 *мл* пиридина, охлаждают до —10 — ±5° и озонируют 46 мин. со скоростью 1,4 ммоля в 1 мин. (20% избытка). К р-ру прибавляют 26 *г* Zn-пыли и 400 *мл* лед. CH_3COOH, перемешивают 1 час и после обычной обработки получают **V**, выход 17 *г*, т. пл. 172—176° (из эф.-лигр.), $\alpha^{24}D$ —2,6° (хлф.). К р-ру 16 *г* **V** в 200 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 5 *г* $CaCO_3$ и затем за 1 час 42,5 *мл* р-ра Br_2-$CHCl_3$ (содержит 6 *г* Br_2 в 50 *мл* $CHCl_3$). Через 2 часа смесь промывают, сушат, упаривают в вакууме в токе N_2 и добавляют спирт, получают **VI**, выход 62%, т. пл. 165,5—166,5° (из сп.-бзл.), $[\alpha]^{24}D$ +13,4° ($CHCl_3$). Р-р 33 *г* **VI** в 1320 *мл* $HCON(CH_3)_2$ с 5,5 *г* HBr выдерживают 4 дня при ~ 20°, приливают при охлаждении льдом 600 *мл* воды, через 3 часа фильтруют и получают **VII**, выход 96%, т. пл. 194—195°, $[\alpha]^{24}D$ 0,0° ($CHCl_3$). Р-р 15,7 *г* **VII** в 150 *мл* C_6H_6 обрабатывают при 10° р-ром 56 *г* **VIII** в 435 *мл* этилацетата, через 2 дня при ~20° фильтруют, р-р промывают 10%-ным р-ром $NaHCO_3$, сушат, упаривают в вакууме и получают **IX**, выход 89%, т. пл. 139—142° $\alpha^{24}D$ —5,2° ($CHCl_3$). Растворяют 1 *г* **IX** в 150 *мл* спирта при 30°, обрабатывают 30 *мл* 2,5 н. NaOH, через 1,5 часа приливают 6 *мл* лед. CH_3COOH, концентрируют в вакууме и разбавляют 75 *мл* воды, получают **II**, выход 0,55 *г*, т. пл. 205—210° (из сп.). 2,5 *г* **IX** в 125 *мл* CH_3OH обрабатывают 12,5 *мл* конц. HCl при ~ 20°, через 12 час. при ~20° фильтруют и получают **X**, выход 1 *г*, т. пл. 205—210° (после обработки кипящим этилацетатом), $[\alpha]^{24}D$ +1° (пиридин). К 13 *мл* пиридина при $< 25°$ добавляют 1,3 *г* CrO_3, приливают к полученному комплексу р-р 1,3 *г* **X** в 26 *мл* пиридина, перемешивают 12 час. при ~ 20° и выливают в 500 *мл* разб. р-ра NaOH. Осадок через 1 час фильтруют, промывают водой и растворяют в 25 *мл* пиридина и 50 *мл* CH_3OH. Полученный р-р фильтруют, обрабатывают 10 *мл* 2,5 н. NaOH при ~ 20° 1 час, разбавляют 100 *мл* воды, вымораживают 1 час и получают **III**, выход 51%, т. пл. 213—218° (из сп.), $[\alpha]D$ +91° ($CHCl_3$). Приведены данные ИК-спектров для **V** — **VII** и **IX**.

М. Бурмистрова

60678. О бекмановской перегруппировке оксимов 17α-окси-20-кетостероидов. Шмидт-Томе (Über die Beckmannsche Umlagerung von 17α-Hydroxy-20-ketosteroidoximen. Schmidt-Thomé Josef), Liebigs Ann. Chem., 1957, **603**, № 1-3, 43—45 (нем.)

Описано превращение оксима 3-ацетата Δ^5-прегнендиола-3, 17α-она-20 (**I**) в ацетат дегидроэпиандростерона (**II**) и оксима 3-ацетата аллопрегнандиола-3β, 17α-она-20 (**III**) в ацетат андростанол-3β-она-17 (**IV**). Автор полагает, что р-ция проходит через образование промежуточного 17-окси-17-ацетиламина. К р-ру 1 *г* **I** в 10 *мл* пиридина при охлаждении прибавляют смесь 3 *мл* $POCl_3$ и 6 *мл* пиридина, через 3 часа при 0° выливают в ледяную воду, нейтрализуют HCl и получают **II**, выход 98%, т. пл. 171° (из водн. ацетона). Аналогично из **III** получают **IV**, выход 90%, т. пл. 94° (из водн. сп.).

М. Бурмистрова

60679. **Исследования в области синтеза кортизона. Часть XIII. Эпимерные Δ^{22}-эргостендиол-3β, 7-оны-11. Часть XIV. Ацетилгидразоны и азины стероидов. Элкс, Филлипс** (Studies in the synthesis of cortisone. Part XIII. The epimeric 3β : 7-dihydroxyergost-22-en- 11-ones. Part XIV. Acetylhydrazones and azines of steroidal ketones. Elks J., Phillips G. H.), J. Chem. Soc., 1956, № 4320—4325, 4326—4330 (англ.)

XIII. Показано, что при обработке спирт. щелочью ацетата Δ^{22}-эргостенол-3β-диона-7,11 (**I**) образуется Δ^{22}-эргостендиол-3β, 7α-он-11 (**II**), а также небольшое кол-во Δ^{22}-эргостендиол-3β,7β-она-11 (**III**). **II** не реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином и легко дает диацетат, что подтверждает наличие 11-кетогруппы. При восстановлении **I** по Меервейну **II** образуется с выходом 16%, а **III** с выходом 60%. С небольшим выходом **II** и **III** получаются при восстановлении Δ^{22}-эргостенол-3β-диона-7,11 (**IV**) Na в изопропаноле. α-Положение 7-OH-группы в **II** доказано сравнением мол. вращения для **II**, **III**, **IV** и их ацетатов, а также более легкой дегидратируемостью **II** по сравнению с **III**. Обсужден возможный механизм восстановления **I**, и сделано предположение, что ион $C_2H_5O^-$ в переходном комплексе (**V**) должен приближаться с менее замещ. стороны. Это подтвердилось восстановлением ацетата гекогенина (**VI**), в результате которого получена смесь 60% эпирокогенина (**VII**) (α-OH-изомер) и 40% рокогенина (**VIII**) (β-OH-изомер). Р-р 10 *г* **I**, 300 *мл* абс. спирта и 60 *г* KOH кипятят 18 час. (атмосфера N_2). Продукт р-ции ацетилируют (100 *мл* $(CH_3COO)_2O$, 100 *мл* пиридина, 100°, 40 мин.) и получают диацетат II (**IIa**), выход 4,8 *мг*, т. пл. 175—177° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —18,5° (*c* 1,0). Из маточного р-ра после хроматографирования на Al_2O_3 выделено еще 240 *мг* **IIa** и 145 *мг* диацетата **III** (**IIIa**), т. пл. 171—173°, $[\alpha]D$ +26° (*c* 0,4). Гидролизом остатка после кристаллизации **IIIa** спирт. р-ром KOH получено 260 *мг* **III**, т. пл. 224—226°, $[\alpha]D$ +44° (*c* 0,4). Р-р 1,5 *г* **IIa** кипятят (2 часа) с 4%-ным р-ром KOH в 80%-ном спирте, получают 1,2 *г* **II**, т. пл. 197—198°, $[\alpha]D$ +12,6° (*c* 0,5). Смесь 10 *г* **I**, 10 *г* изопропилата Al и 100 *мл* абс. изопропанола кипятят 1 час, отгоняют спирт со скоростью 4 капли в минуту в течение 6 час., и после обычной обработки и дробной кристаллизации выделяют 5,6 *г* **III** и 1,5 *г* **II**. Смесь 1 *г* **III**, 10 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* пиридина кипятят 1 час, получают 1 *г* **IIIa**. Р-р 10 *г* **I** и 3 *г* KOH в 300 *мл* спирта кипятят 2 часа, получают 7,5 *г* Δ^{22}-эргостенол-3β-дион-7,11 (**IX**), т. пл. 194—196°, $[\alpha]D$ —23° (*c* 1,0), при ацетилировании которого образуется **I**. Р-р 1 *г* **IX**, 75 *мл* CH_3COOH и 12 *мл* 2%-ного р-ра CrO_3 в CH_3COOH оставляют на 18 час. при 20°, получают Δ^{22}-эргостентрион-3,7,11 (**X**), т. пл. 187—189°, $[\alpha]D$ —8° (*c* 1). Аналогичным образом из 0,5 *г* **III** получено 0,3 *г* **X**; из **II** также получен **X**. К р-ру 3 *г* **IX** в 30 *мл* теплого изопропанола прибавляют 6 *г* Na и кипятят смесь 2 часа. Продукт р-ции ацетилируют (25 *мл* CH_3COOH, 25 *мл* пиридина, 100°, 2 мин.) и после хроматографирования и кристаллизации выделяют 0,3 *г* **IIa** и 1,3 *г* **IIIa**. Р-р 0,5 *г* **II** в 4 *мл* пиридина нагревают (2 часа, 100°) с р-ром 2 *мг* $POCl_3$ и 3,5 *мл* пиридина. После обработки и хроматографирования продукт р-ции имеет $\lambda_{макс}$ 247 *мм* ($E^{1\%}_{1 см}$ —202), характерный для Δ^7-олефинов. При аналогичной обработке 0,5 *г* **III** получено 0,39 *мг* желтого масла, не дающего максимума. Все $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$. Приведены данные ИК- и УФ-спектров полученных в-в.

XIV. Показано, что при получении ацетата Δ^{22}-эргостенол-3β-она-11 (**XI**, кетол **XIa**) восстановлением **I** по Кижнеру (с последующим ацетилированием) в качестве побочного продукта р-ции образуется ацетилгидразон **XI** (**XII**). Строение **XII** доказано гидролизом его водно-спирт. р-ром H_2SO_4 в **XI**, а также способностью **XI** давать с низким выходом **XII** в условиях, подобных восстановлению по Кижнеру. С целью сравнения получены ацетилгидразоны и азины некоторых стероидных кетонов. Ацетилгидразоны ацетона (**XIII**), холестанона-3 (**XIV**), **I** и **XII** имеют характерные частоты ИК-спектра: 3150 $см^{-1}$ (NH), 1665 $см^{-1}$ (C=O и C=N). УФ-спектры ацетилгидразонов имеют $\lambda_{макс}$ 215 и 235 *мμ*, причем соединения, имеющие максимум в одном положении, имеют перегиб в другом. Так, ацетон и производные холестанона имеют максимум при 235, производные 11-кетонов при 215, а 7-кетопроизводные имеют двойной максимум. Смесь 50 *г* **I**, 43 *г* NaOH, 430 *мл* диэтиленгликоля, 15,5 *мл* 90—95%-ного $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2O$ нагревают 1 час до 160° и оставляют при 160° на 2 часа. Продукт р-ции ацетилируют кипячением с 250 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 15 мин. и после хроматографирования на Al_2O_3 получают 31,2 *г* **XI** (бензольная фракция), т. пл. 123—125° $[\alpha]D$ +11,5°, и 4 *г* **XII** (фракция бзл.-эф.), т. пл. 202—204°, $[\alpha]D$ +71°. Гидролиз **XII** (18 час. кипящий 10% спирт. р-р KOH) дает ацетилгидразон **XIa**, т. пл. 216—218°, $[\alpha]D$ +81°, при ацетилировании которого образуется **XII**. Обработка 4 *г* **XI** в условиях р-ции Кижнера с последующим ацетилированием приводит к 80% **XI** и 7,5% **XII**. Смесь 2 *г* **XII**, 50 *мл* 80%-ного спирта и 5 *мл* H_2SO_4 кипятят 2 часа, продукт р-ции ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине при 100° и после хроматографирования на Al_2O_3 получают 50 *мг* **XI**. Смесь 2 *г* **XII**, 6 *г* 90%-ной $CH_3COCOOH$, 6 *г* CH_3COONa и 60 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 18 час., получают 100 *мг* **XI**. К р-ру 0,5 *г* холестанона (**XV**) в 15 *мл* теплой CH_3COOH прибавляют 1 *мл* 90—95%-ного $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$, получают азин **XV** (**XVI**), т. пл. 222—226° (разл.), $[\alpha]D$ +63°. Аналогичным образом получены 7-азин **I**, т. пл. 300—305° (разл.) $[\alpha]D$ —230°, и 7-азин **IX**, т. пл. 260—270° (разл.), $[\alpha]D$ —229°. При ацетилировании 7-азина **IX** (100°) получен 7-азин **I**. Р-р 0,4 *г* **XV** и 0,4 *г* ацетгидразида в 40 *мл* спирта кипятят 30 мин., получают 0,3 *г* **XIV**, т. пл. 223—225°, $[\alpha]D$ +30°. Р-р 500 *мг* **XVI**, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* пиридина кипятят 30 мин. при 100°, получают 170 *мг* **XIV**. Смесь 5 *г* **I**, 3,5 *г* ацетгидразида и 150 *мл* спирта кипятят 16 час., добавляют 5 *мл* воды и выделяют 4 *г* ацетилгидразона **I**, т. пл. 249—250°, $[\alpha]D$ —180°. Смесь 2 *г* **I**, 2 *г* $NH_2 \cdot CONH \cdot NH_2 \cdot HCl$, 2 *г* CH_3COONa, 30 *мл* спирта и 10 *мл* воды кипятят 90 мин., получают 7-семикарбазон **I**, т. пл. 259—262° (разл.), $[\alpha]D$ 214°. Часть XII см. РЖХим, 1956, 47090.

С. Ананченко

60680. **Получение ацилированных производных в ряду стероидов. Жоли, Варнан, Номине** (Préparation de dérivés acyloxylés en série stéroïde. Joly Robert, Warnant Julien, Nominé Gérard), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 330—331 (франц.)

Показано, что при использовании в качестве р-рителя диметилформамида (**I**) 21-бромстероиды легко превращаются при обработке Na-солью органич. к-ты в соответствующие 21-ацилоксистероиды. 50 *г* 21-бромпрегнандиол-3α,17α-диона-11,20 (**II**) в 250 *мл* **I** и 25 *г* безводн. CH_3COONa, нагревают 2 часа при 60° в токе N_2, высаживают водой и получают 21-ацетоксипрегнандиол-3α,17α-дион-11,20, выход 97%, т. пл. 224°, $[\alpha]D$ +73,5 ± 2° (*c* 1; ацетон). Аналогично из 10 *г* **II**, 50 *мл* **I**, 4 *г* HCOONa образуется 21-формоксипрегнандиол-3α,17α-дион-11,20, выход 87%, т. пл. 245° (из сп.), $[\alpha]D$ +70 ± 2° (*c* 1; ацетон), а из 10 *г* **II**, 50 *мл* **I** и 8 *г* C_6H_5COONa получен 21-бензоилоксипрегнандиол-3α,17α-дион-11,20, выход 80%, т. пл. 225°, $[\alpha]D$ +119 ± 2° (*c* 1; ацетон). При обработке р-ра 2 *г* Δ^{16}-21-бромпрегнендиона-3,20 в 10 *мл* **I** янтарнокислым Na (1 *г*)

образуется янтарный эфир Δ^{16}-прегненол-21-диона-3,20, выход 80%, т. пл. 208°, $[\alpha]D$ +63 ± 2° (*c* 1; диоксан). М. Бурмистрова

60681. Новый метод дегидрогенизации кортикостероидов. Аньелло, Лобах (A new method for dehydrogenation of corticosteroids. Agnello E. J., Laubach G. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1257—1258 (англ.)

Описан одноступенчатый метод синтеза ненасыщ. аналогов Δ^4-3-кетостероидов. При обработке ацетата гидрокортизона (**I**) хлоранилом в кипящем ксилоле образуется ацетат $\Delta^{4,6}$-прегнадиентриол-11β,17α,21-диона-3,20 (**II**), выход 66%, т. пл. 204—205°, $[\alpha]^{25}D$ +199°, при окислении которого CrO_3 образуется известный ацетат $\Delta^{4,6}$-прегнадиендиол-17α,21-триона-3,11,20. При обработке **I** хлоранилом в кипящем *н*-амиловом спирте получается ацетат $\Delta^{1,4,6}$-прегнатриентриол-11β,17α, 21-дион-3,20 (**III**), т. пл. 210,1—211,3°, $[\alpha]^{24}D$ +131°, обладает глюкокортикоидной активностью. Строение **III** доказано дегидрированием **II** с хлоранилом или SeO_2 или путем дегидрирования с помощью хлоранила ацетата преднизолона. При омылении **III** образуется $\Delta^{1,4,6}$-прегнатриентриол-11β, 17α, 21-дион-3,20, т. пл. 232,8—234,2°, $[\alpha]^{24}D$ +114°. При окислении **III** CrO_3 получается ацетат $\Delta^{1,4,6}$-прегнатриендиол-17α, 21-триона-3,11,20, т. пл. 222,5—226,2°, $[\alpha]^{20}D$ +284°. Аналогичным путем были получены следующие соединения: ацетат $\Delta^{4,6}$-прегнадиендиол-17α, 21-триона-3,11,20, выход 45%, т. пл. 233,3—235,8, $[\alpha]^{25}D$ +265°, ацетат $\Delta^{4,6}$-прегнадиендиол-17α, 21-диона-3,20, выход 47%, т. пл. 221,4—223,7, $[\alpha]^{25}D$ +112° (в хлф.); ацетат $\Delta^{4,6}$-прегнадиентетрол-11β, 14α, 17α, 21-дион-3,20 (ацетат Δ^6-дегидро-14α-оксигидрокортизона), выход 50%, т. пл. 245,3—247,1°, $[\alpha]^{24}D$ +230°; ацетат $\Delta^{4,6}$-прегнадиентриол-14α, 17α, 21-триона-3,11,20, выход 25%, т. пл. > 260°, $[\alpha]^{20}D$ +292°. Все $[\alpha]D$ измерены в диоксане. Приведены данные по УФ-спектрам полученных в-в. С. Ананченко

60682. Кортикоидные стероиды, замещенные по $C_{(12)}$. Тауб, Хоффсаммер, Уэндлер (Cortical steroids substituted at C-12. Taub D., Hoffsommer R. D., Wendler N. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 452—456 (англ.)

Для биологич. испытаний осуществлен синтез кортикостероидов, замещ. в положении 12. Ацетат 12α-бром-11-дегидрокортикостерона (**I**) в виде его 3,20-дисемикарбазона (**II**) восстанавливали в 12α-бромкортикостерон (**III**) и последний окисляли в 11β,12β-эпокси-Δ^4-прегненол-21-дион-3,20 (**IV**). Действием на **IV** HCl и HF получены кортикостероны с соответствующими 12α-заместителями. Направленность этой р-ции доказана регенерацией **III** при действии на **IV** HBr. Полученные соединения показали определенную глюкокортикоидную активность. Р-р 23,6 *г* **I** в 500 *мл* CH_3OH и 120 *мл* $HCON(CH_3)_2$ кипятят в токе N_2 с 27,8 *г* $NH_2NHCONH_2 \cdot HCl$ и 15,1 *г* $NaHCO_3$ 3,5 часа и выдерживают 16 час. при 45°, получают 28,7 *г* **II**, т. пл. > 300°. Последний (27,5 *г*) восстанавливают $LiBH_4$ в тетрагидрофуране (от —5 до —2°, 2,5 часа; 0°, 4 часа, N_2) в 26,7 *г* 3,20-дисемикарбазона **III** (**V**), т. пл. >300°. Применение $LiAlH_4$ (18 час.) приводит к частичному удалению брома и образованию ацетата кортикостерона. Обработка 26,7 *г* **V** р-ром $CH_3COCOOH$ в водн. CH_3COOH (16 час., 25°) приводит к 13,6 *г* **III**, т. пл. 215—216° (разл.; из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]D$ +126°. Омыление 13 *г* **III** водно-метанольным KOH (N_2, 25°, 30 мин.) и ацетилирование $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (25°, 16 час.) дают 6,92 *г* ацетата **IV** (**IVa**), т. пл. 172—173° (из эф.-ацетона), $[\alpha]D$ +192°. Действием HBr в CH_3COOH на 75 *мг* **IVa** (15°, 45 мин.) регенерируют 77 *мг* ацетата **III** (**IIIa**), т. пл. 210—215° (разл., из ацетона-петр. эф.) $[\alpha]D$ +145°, идентичного с полученным из **III**. Окислением 35 *мг* **IIIa** $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH (2,5 часа, 25°) получен **I**, т. пл. 205—208° (разл.; из ацетона-эф.). Действие HCl (к-ты) в $CHCl_3$ (25°, 1 час) на 100 *мг* **IVa** приводит к ацетату 12α-хлоркортикостерона (**VI**), выход (после хроматографирования) 63 *мг*, т. пл. 228—233° (из ацетона-эф.), $[\alpha]D$ +179°, и 28 *мг* 12α-хлорокортикостерона, т. пл. 200—205° (из ацетона-эф.), $[\alpha]D$ +163°. Присоединением к 1,2 *г* **IVa** HF в тетрагидрофуране (—60°, 5 мин.; —10°, 30 мин.; —5°, 4 часа) получено 680 *мг* ацетата 12α-фторкортикостерона (**VII**), т. пл. 197—200° (из ацетона-эф.), $[\alpha]D$ +200°, омыленного метанольным CH_3ONa в 12α-фторкортикостерон, т. пл. 189—192°. Окисление 72 *мг* **VII** р-ром $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH (25°, 2,5 часа) дает 51 *мг* ацетата 12α-фтор-11-дегидрокортикостерона, т. пл. 177—180° (из ацетона-C_6H_{14}). Микробиологич. дегидрированием 200 *мг* **VII** с помощью *Bacillus sphaericus* (24 часа, 28°) с последующим ацетилированием и хроматографированием получен ацетат 12α-фтор-Δ^1-кортикостерона, т. пл. 218—222° (из ацетона-C_6H_{14}). Обработка 200 *мг* **IVa** $HClO_4$ в диоксане (25°, 3 дня) привела к 12α-оксикортикостерону (**VIII**), т. пл. 208—212° (из ацетона-эф.), $[\alpha]D$ +194°, и 21-ацетату **VIII** (**VIIIa**), т. пл. 175—177°. Как **VIII** так и **VIIIa** при ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (16 час., 25°) и хроматографировании дают диацетат **VIII** (**VIIIб**), т. пл. 221—223°. Окисление 90 *мг* **VIIIб** р-ром CrO_3 в водн. CH_3COOH (16 час., 20°) приводит к диацетату 12α-окси-11-дегидрокортикостерона, т. пл. 171—172° (из ацетона-эф.), $[\alpha]D$ +241°. Все $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$ (*c* 0,5—1,0). Для всех соединений приведены данные ИК-спектров. А. Камерницкий

60683. Стероидные сапогенины. XXXIII. Превращения в ряду 12-кетостероидов. Ротман, Уолл (Steroidal sapogenins. XXXIII. Transformations in the 12-ketosteroid series. Rothman Edward S., Wall Monroe E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8 1744—1747 (англ.)

Исходя из гекогенина (**I**) осуществлен синтез ряда 12-кетостероидов, отличных по ряду хим. свойств от 11-кетостероидов. Полученный (см. сообщение XXXII, РЖХимБх, 1957, 18830) из **I** 16α,17α-эпоксиаллопрегнанол-3β-дион-12,20 (**II**) был окислен в 16α, 17α-эпоксиаллопрегнантрион-3,12,20 (**II**), который бромировался и дегидробромировался, дав 16α,17α-эпокси-Δ^4-прегнентрион-3,12,20 (**IV**). Обработка **IV** HBr превратила его в 16-бромо-Δ^4-прегненол-17α-трион-3,12,20 (**V**), дебромированный в Δ^4-прегненол-17α-трион-3,12,20 (**VI**), полученный также из **V** с предварительной защитой 3-кетогруппы. Введение в **VI** 21-гидроксильной группы не удалось осуществить прямым путем, однако было осуществлено, исходя из **II**. С этой целью **II** бромировался, дав 16,21-дибромоаллопрегнандиол-3β,17α-дион-12,20 (**VII**), который при обработке CH_3COOK превратился в 21-ацетат 16α,17α-эпоксиаллопрегнандиол-3β,21-диона-12,20 (**VIII**). Последний при окислении дал 21-ацетат 16α,17α-эпоксиаллопрегнанол-21-трион-3,12,20 (**IX**). Однако введение Δ^4-двойной связи в **IX** путем бромирования и дегидробромирования удалось осуществить только с низким выходом, причем

II R = H, R′ = R″ = O
VII R = R″ = Br, R′ = O
VIII R=OCOCH₃,
R′ = R″ =O

был получен 21-ацетат 16α,17α-эпокси-Δ^4-прегненол-21-трион-3,12,20 (**X**). Оксидное кольцо в **X** устойчиво и не раскрывается при действии к-т в обычных усло-

виях. Окислением II с помощью CrO_3 в пиридине (20°, 12 час.) привело к III, 15,4 г которого бромировались в $CHCl_3$ и CCl_4 (6 час.), кипятились с NaJ в ацетоне (16 час.) и обрабатывались водн. р-ром $NaHSO_3$ и Zn-пылью в C_2H_5OH (12 час.), дав IV 68%, т. пл. 275,5—277° (из ацетона), [α]D +199°. Обработка 7,1 г IV HBr (к-той) в CH_3COOH (10°, 20 час.) привела к V, выход 76%, т. пл. 217—219° (из сп.), [α]D +64°, из 2 г которого при кипячении с $(CH_2OH)_2$ и n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 (16 час.) получено 2 г 3-этиленкеталя 16-бромо-Δ^5-прегненол-17α-триона-3,12,20 (XI), т. пл. 179—181° (из CH_3OH), [α]D +50°. Гидрирование на Pd на $CaCO_3$ в CH_3OH (5 час.) превратило 2 г XI в 0,4 г 3-этиленкеталя Δ^5-прегненол-17α-триона-3,12,20 (XII), т. пл. 181—184° (из сп.), [α]D +3,3°. Путем омыления 0,4 г XII H_2SO_4 в водн. C_2H_5OH было получено 0,3 г VI, т. пл. 214—218°. Непосредственно из 8,1 г V при кипячении со скелетным Ni в ацетоне и CH_3COOH (4 часа) был получен VI, т. пл. 214—218° (из сп.), 230—231° (из водн. ацетона), [α]D +124°. Когда 1 г VI бромировался в $CHCl_3$ и CCl_4 (3°) дегидробромировался в ацетоне с NaJ (70°, 8 час.) и кипятился с CH_3COOK и KJ в ацетоне и CH_3COOH (20 час.), то после хроматографирования на SiO_2 было получено 200 мг $\Delta^{4,6}$-прегнандиенол-17α-триона-3,12,20, т. пл. 200—205° (из сп.), [α]D +59,5°. Бромирование 12 г II в CCl_4 (4 часа) привело к 2,5 г VII, т. пл. 170—170,3° (из абс. сп.), [α]D +68°, а из маточного р-ра после кипячения с KJ и CH_3COOK в ацетоне (16 час.) и хроматографирования выделено 2 г VIII, т. пл. 202—204° (из сп.), [α]D +127,5°. Из очищ. VII получено 80% VIII. При окислении 3 г VIII CrO_3 в пиридине (28°, 12 час.) образовалось 2,8 г IX, т. пл. 270—272° (из эф.), [α]D +144°. Наконец, 12,8 г IX бромировались в CCl_4 и $CHCl_3$ (25°, 1,25 часа), кипятились с NaJ в ацетоне (12 час.) и обрабатывались Zn-пылью в абс. C_2H_5OH (8 час.), дав 9,5 г продукта с т. пл. 230—242°, [α]D +169°, при хроматографировании которого на SiO_2 выделен X, т. пл. 256—260°, [α]D +192°. В статье приведены спектральные характеристики полученных соединений. [α]D определены в $CHCl_3$ при 25°.

А. Камерницкий

60684. Стероидные сапогенины. XXXIV. Приготовление 3-дезоксисапогенинов (20α- и 20β-ряда). Уолл, Серота (Steroidal sapogenins. XXXIV. Preparation of 3-desoxysapogenins (20α- and 20β-series). Wall Monroe E., Serota Samuel), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1747—1750 (англ.)

3-Дезоксисапогенины были получены из сапогенинов двумя методами: по первому сапогенины окислялись до 3-кетонов, которые затем восстанавливались по методу Кижнера или Клемменсена, по второму — сапогенины превращались в 3-тозилаты, которые восстанавливались $LiAlH_4$ или же превращались в 3-иодосапогенины, восстанавливающиеся Zn и CH_3COOH. 10 г сарсасапогенина (I) были окислены CrO_3 в водн. CH_3COOH и $CHCl_3$ (25°, 1 час) в сарсасапогенон (II), т. пл. 222—223° (из этилацетата), [α]D —70°. Неочищ. II восстанавливался нагреванием с NH_2NH_2 и NaOH в спирте и диэтиленгликоле (отгонка летучих, затем 2 часа при 190°); после хроматографирования получено 4,5 г 3-дезоксисарсасапогенина (III), выход 47% (считая на I), т. пл. 218—219° (из этилацетата), [α]D —73°. Аналогично из смилагенина был получен смилагенон, т. пл. 188° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —60°, восстановленный в 3-дезоксисмилагенин (IV), т. пл. 135—136° (из CH_3OH), [α]D —71°. Подобным же образом из тигогенина (V) получен тигогенон, т. пл. 203—205°, [α]D —53°, и 3-дезокситигогенин (VI), т. пл. 174—175° (из ацетона), [α]D —74°. При окислении гекогенина (VII) получен гекогенон, т. пл. 237—240° (из эф.), [α]D +1,5°, восстановленный по методу Клемменсена в 3-дезоксигекогенин (VIII), выход 35% (считая на VII), т. пл. 198—199° (из ацетона), [α]D +0,5°. Обработка 20 г диосгенина (IX) $CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине (20°, 12 час.) дала 18 г 3-тозилата IX (X), т. пл. 166° (из эф.) [α]D —98°. Аналогичным образом получены 3-тозилат VII (XI), т. пл. 192—193° (из ацетона), [α]D —14°, 3-тозилат V (XII), т. пл. 173° (из эф.), [α]D —58°, 3-тозилат I, т. пл. 139—140° (из CH_3OH), [α]D —55°, 3-тозилат ямогенина (XIII), т. пл. 167° (из эф.), [α]D —109°. Восстановление 3-тозилатов насыщ. сапогенинов $LiAlH_4$ приводит к почти колич. выходам 3-дезоксисапогенинов. Так, 2 г XII с $LiAlH_4$ в эфире (5 час., 40°) дали 1,78 г VI, т. пл. 170—175°, а XI после восстановления $LiAlH_4$ и окисления CrO_3 дал VIII. Кипячение 5 г X с NaJ в ацетоне (5 час.) и обработка продукта Zn и CH_3COOH (120°) привели к 2 г 3-дезоксидиосгенина (XIV), т. пл. 194—195° (из сп.), [α]D —136°. Гидрированием XIV на PtO_2 в CH_3COOH (3 ат, 5 час.) получен VI. При аналогичной обработке XIII дал 3-дезоксиямогенин (XV), т. пл. 192° (из CH_3OH), [α]D —143°. Нагреванием 1 г X в ацетоне с NaJ (100°, 5 час.) получено 0,45 г $\Delta^{3,5}$-дезоксидиосгенина, т. пл. 164° (из ацетона), [α]D —175°, гидрированного в VI. Восстановление 6 г X $LiAlH_4$ в эфире привело к 0,7 г XIV и 3,5 г 3,5-циклодезоксидиосгенина, т. пл. 138—139° (из этилацетата), [α]D —28°. При восстановлении по Кижнеру 0,75 г 20-изосарсасапогенона было получено 0,16 г 20-*изо*-3-дезоксисарсасапогенина, т. пл. 131—132° (из CH_3OH), [α]D +43° (диоксан), изомеризованного кипячением с HCl в CH_3OH в III. Подобным же образом 250 мг 20-изосмилагенона дали 85 мг 20-*изо*-3-дезоксисмилагенина, т. пл. 126—127° (из CH_3OH), [α]D —58° (диоксан), изомеризованного в IV, а 20-изотигогенон дал 20-*изо*-3-дезокситигогенин, т. пл. 155—160° (из CH_3OH), [α]D —54° (диоксан), изомеризованный в VI. Обработка 2 г 20-изотигогенина $CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и восстановление $LiAlH_4$ привели, по-видимому, к 16,22-эпокси-$\Delta^{20(22)}$-холестену. 2,5 г XIV кипятили с $C_5H_5N \cdot HCl$ и CH_3COOH (6 час.), а затем с р-ром KOH в CH_3OH (0,5 часа), полученный псевдодезоксидиосгенин обрабатывали CH_3OH и CH_3COOH (12 час., 20°), получили 0,6 г 20-*изо*-3-дезоксидиосгенина, т. пл. 160—163° (из CH_3OH), [α]D —110° (диоксан), изомеризованного с HCl в XIV. Аналогично, XV дал 20-*изо*-дезоксиямогенин, т. пл. 184—186° (из ацетона), [α]D —12,3° (диоксан), также изомеризованный в XV. Все [α]D определены при 25° и, кроме отмеченных, в $CHCl_3$. В статье приведены спектральные характеристики полученных веществ.

А. Камерницкий

60685. Конфигурация 2,3-диоксиаллостероидов. Стереохимические ограничения при введении двойной связи через дисульфоновые эфиры. Слейтс, Уэндлер (The configuration of allosteroid 2,3-diols. Stereochemical restrictions to the introduction of unsaturation via disulfonic esters. Slates H. L., Wendler N. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3749—3752 (англ.)

Обработка Δ^2-22a,5α-спиростенона-12 (I) CrO_2Cl_2 приводит к 2-β-хлор-22a,5α-спиростанол-3α-ону-12 (II), что доказывается превращением II в гекогенон (III). С другой стороны, I при обработке HOBr дает 3α-бром-22a,5α-спиростанол-2β-он-12 (IV), превращенный в 22a,5α-спиростандион-2,12 (V). Конфигурация IV доказана превращением IV в 2β,3β-оксидо-22a,5α-спиростанон-12 (VI). Гидролизом VI получен 22a,5α-спиростандиол-2β,3α-он-12 (VII), идентичный с полученным из 2α,3α-оксидо-22a, 5α-спиростанона-12 (VIII). Гидроксилирование I OsO_4 привело к 22a,5α-спиростандиол-2α,3α-ону-12 (IX), а омыление IV привело к 22a,5α-спиростандиол-2β,3β-ону-12 (X). Изучение возможностей превращения 2,3-димезилатов в Δ^2-спиростен, показало, что только 2,3-димезилат IX (IXa) и димези-

лат маногенина (**XI**, диол) могут быть превращены в **I** путем обработки NaJ при 100—110°. 2,3-димезилаты **VII** (**VIIa**) и **X** (**Xa**) в этих условиях возвращаются неизмененными. Таким образом, доказано, что **XI** является 22a, 5α-спиростандиол-2α,3β-оном-12.

II R = Cl, R' = HO...
IV R = HO, R' = Br...
VII R = HO, R' = HO...
IX R = R' = HO...
X R = R' = HO

250 *г* неочищ. **XI** при обработке CH_3SO_2Cl в пиридине (24 часа, 0—5°) дали 305 *г* димезилата **XI**. Обработка 40 *г* последнего NaJ в ацетоне (110°, 24 часа) превратила его в 19 *г* смеси Δ^2-олефинов с т. пл. 180—190°, которая восстанавливалась Na в кипящем *трет*-C_4H_9OH. 17 *г* продукта восстановления окислялись CrO_3 в CH_3COOH (20°, 12 час.), причем получено 15 *г* смеси **I** и Δ^2-22a,5α-спиростена. При разделении 13,5 *г* смеси Δ^2-олефинов хроматографированием выделено 9.6 *г* **I**, т. пл. 197—199°. Обработкой 2 *г* **I** CrO_2Cl_2 в $CHCl_3$ (0°, 2,5 часа), с последующим окислением CrO_3 в CH_3COOH (20°, 12 час.) и восстановлением хлоркетона Zn в CH_3COOH было получено 450 *мг* **III**, т. пл. 236—239° (из эф.). Окисление 2 *г* **I** с помощью OsO_4, в пиридине и C_6H_6 (20°, 5 дней) и последующая обработка водно-метанольным Na_2SO_3 (кипячение) привело к **IX**, т. пл. 242—245°, хроматографированием 400 *мг* которого выделено 355 *мг* чистого **IX**, т. пл. 253—256° (из ацетона), [α]D +16,3°. Ацетонид **IX**, т. пл. 270—273° (из ацетона); **IXa**, т. пл. 240—241° (разл.), при обработке NaJ в ацетоне (100°, 18 час.) дал **I**, выход 90%, т. пл. 198—200°. Обработкой 3 *г* **I** N-бромсукцинимидом и $HClO_4$ в водн. диоксане (20°, 2,5 часа) получено 2,4 *г* **IV**, т. пл. 219—221° (разл.; из ацетона-C_6H_{14}), [α]D +132°, ацетат **IV** (**IVa**), т. пл. 229—231° (из ацетона), [α]D +123°. Нагревание 800 *мг* **IVa** с CH_3COOAg в водн. CH_3COOH (100—110°, 6 час.) и последующее омыление метанольным KOH (75°, 1 час) привело к 460 *мг* **X**, т. пл. 267—270° (из ацетона), [α]D +23,6°, ацетонид **X**, т. пл. 275—278° (из ацетона), **Xa**, т. пл. 250—252° (разл., из $CHCl_3$-C_6H_{14}) не изменялся при обработке NaJ в ацетоне (100°, 18 час.). Р-р 450 *мг* **IV** в C_6H_6-петр. эфире обрабатывали 18 *г* основной Al_2O_3 (20°, 30 мин.), получено 220 *мг* **VI**, т. пл. 233—236° (из эф.), [α]D +53°. Омыление 200 *мг* **VI** H_2SO_4 в водн. ацетоне (20°, 48 час.) и хроматографирование на Al_2O_3 дало 65 *мг* **VII**, т. пл. 253—256° (из ацетона), [α]D +19,7°, идентичный с полученным при аналогичной обработке **VIII**. 500 *мг* **IVa** обрабатывали CH_3COOAg в безводн. CH_3COOH (100—110°, 8 час.), затем безводн. $CuSO_4$ в безводн. ацетоне (20°, 3 дня), и, наконец, безводн. K_2CO_3. Хроматографирование продукта р-ции на основном Al_2O_3 дало 210 *мг* **VII**; **VIIa**, т. пл. 232—233° (разл.), не изменялся при обработке NaJ в ацетоне (100°, 18 час.). Окисление 509 *мг* **IV** CrO_3 в CH_3COOH (20°, 12 час.) привело к 350 *мг* 3-бромо-22a,5α-спиростандиона-2,12, т. пл. 234—236° (разл., из ацетона), который при кипячении с Zn и CH_3COOH (1 час) дал 220 *мг* **V**, т. пл. 234—237° (из эф.), [α]D +27,3°. С другой стороны, 1 *г* **VI** при последоват. восстановлении $LiAlH_4$ (в эф.-тетрагидрофуране) и окислении CrO_3 (в CH_3COOH, 20°) дал также 700 *мг* **V**. Все [α]D определены в $CHCl_3$. А. Камерницкий

60686. Гликозиды и агликоны. Сообщение 163. Восстановление изодигитоксигенина по Вольфу — Кижнеру. Шиндлер, Рейхштейн (Die Reduktion des Isodigitoxigenins nach Wolff — Kishner. Glykoside und Aglykone, 163. Mitteilung. Schindler O., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 7, 1876—1891 (нем.)

При восстановлении изодигитоксигенина (**I**) по Кижнеру получена смесь к-т, из которой выделены изодигитоксигеновая (**II**), 14β,17ξ,20ξ-норхоландиол-3β,14-карбоновая-22 (?) (**III**) и 14β-норхоландиол-3β,14-карбоновая-22 к-ты (**IV**). Таким образом восстановление **I** протекает аналогично восстановлению лактона № 880, полученного из альдостерона. Щел. омыление **I** привело к изодигитоксигениновой к-те, метиловый эфир (**V**), который при ацетилировании дал 3,21-диацетат (**VI**), т. пл. 173—175° (испр.; из ацетона-пентана), $[\alpha]^{25}D$ +20,5 ± 1° (*c* 2,097) (далее все т-ры плавления исправлены). **VI** имеет строение циклич. ацеталя. Окислением **VI** с помощью CrO_3 в CH_3COOH синтезирован 3-ацетат метилового эфира **II** (**VII**), т. пл. 147—150° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25}D$ −34,7±1,5° (*c* 1,4022). Обработка **I** в пиридине 0,5 н. NaOH, последующая нейтр-ция лед. CH_3COOH и действие (1,5 часа, 20°) р-ра NaOBr привели к смеси, из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделен метиловый эфир **II** (**VIII**) (вымыт C_6H_6-эф., 4 : 1), т. пл. 181—183° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{24,5}D$ −40,8 ± 2° (*c* 1,2). Восстановлением **I** по Кижнеру при 178—185°, последующим метилированием CH_2N_2, ацетилированием и хроматографированием на Al_2O_3 получены: 3-ацетат метилового эфира **III** (**IX**) (вымыт C_6H_6-петр. эф., 2 : 3), выход 25%, в виде двух модификаций с т. пл. 123—126° и 168—169° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25}D$ +11,4 ± 2° (*c* 1,206), высокоплавкая

VI

форма при перекристаллизации превращается в низкоплавкую; 3-ацетат метилового эфира **IV** (**X**) (вымыт C_6H_6-петр. эф., 4 : 1), выход 4%, т. пл. 168—170° (из ацетона-пентана), $[\alpha]^{24}D$ +9,7 ± 1,5° (*c* 1,453); **VI**, выход 18%. 80 *мг* **I** восстанавливают по Кижнеру при 130°. После метилирования и хроматографирования на Al_2O_3 выделены 19 *мг* метилового эфира **III** (вымыт C_6H_6-$CHCl_3$, 85 : 15), т. пл. 123—124° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{27}D$ +7,8 ± 2° (*c* 1), т. кип. 200—210°/0,02 *мм* (т-ра бани). Строение **IX** доказано следующим образом: обработкой (68°, 15 час.) $POCl_3$ в пиридине 73 *мг* **IX** дегидратируют в метиловый эфир 3β-ацетокси-17ξ20ξ-нархолен-14-карбоновой-22 к-ты, т. пл. 111—113° (из пентана), $[\alpha]^{24}D$ +23 ± 1° (*c* 2,137,), который при гидрировании над PtO_2 дал метиловый эфир 3β-ацетокси-14ξ,17ξ, 20ξ-норхоланкарбоновой-22 к-ты, т. пл. 135—138° (из пентана), $[\alpha]^{24}D$ +16,9 ± 1° (*c* 1,785). Омыление последнего, обработка CH_2N_2 и окисление CrO_3 в лед. CH_3OOH (2 часа, 20°) привели к метиловому эфиру 14ξ,17ξ-норхоланон-3-карбоновой-22 к-ты, т. пл. 168—170° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{25}D$ +24,2 ± 4° (*c* 0,491). Аналогично строение **X** подтверждено его превращением в метиловый эфир норхоланон-3-карбоновой-22 к-ты (**XI**), т. пл. 106—111° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{22}D$ + +34,3 ± 1° (*c* 1,966) (хроматографируют на Al_2O_3, вымывают C_6H_6-петр. эф., 3 : 7). Семикарбазон, т. пл. 231—233° (из CH_3OH-хлф.), $[\alpha]^{22}D$ +23,3±2° (*c* 0,949). Приведены кривые ИК-спектров ацетата **I**, **V**, **VI**, **VII** и **XI**. [α]D определены в $CHCl_3$. Сообщение 162 см. РЖХим, 1957, 41257. Г. Сегаль

60687. Гликозиды и агликоны. Сообщение 164. Неотангиферин. Фрержак, Зигг, Рейхштейн (Neotanghiferin. Glykoside und Aglykone, 164 Mitteilung. Frèrejacque M., Sigg H. P., Reich-

stein T.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 7, 1900—1914 (нем.)

Показано, что выделенный ранее из семян *Tanghinia venenifera* гликозид тангиферин (**I**) является смесью (смешанные кристаллы или мол. соединение) приблизительно равных кол-в двух в-в: тангинина (**II**) и неотангиферина (**III**) $C_{32}H_{46}O_9$. Последний, вероятно, содержит в сахарной части L-теветозу. При гидролизе **I** в мягких условиях получают дезацетилтангиферин (**IV**) $C_{30}H_{44}O_8$, ацетилированием последнего или **I** синтезируют О-ацетилтангиферин (**V**). **III** и **V** не содержат ОН-группу у C_{14}. Спектральным методом (Ramsay D. A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 72) найдено, что **V** содержит две CH_3COO-группы. **III** и **IV** в дозах соответственно 7,8 и 2,5 *мг/кг* веса кошки или 12,7—51 и 28—60 *мг/кг* веса лягушки не обладают физиологич. действием дигиталиса. При гидролизе **I** в жестких условиях получают тангиферингенин (**VI**) $C_{23}H_{32}O_{41}$, который дает моноацетат (**VII**), устойчивый к озонированию и восстановлению $NaBH_4$. Восстановление **VII** $NaBH_4$ в жестких условиях приводит к в-ву $C_{23}H_{34}O_4$ (**VIII**), в котором восстановлена двойная связь лактонного цикла и не затронута C=O-группа у C_7. Это аномальное поведение **VII** говорит о том, что он не обладает строением карденолида. 102 *г* **I** при хроматографировании на бумаге дают 21 *мг* **II**, т. пл. 126—130° (из CH_3OH-эф.), и 38 *мг* **III**, т. пл. 250—252° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{26}D$ —48,6 ± 2° (*c* 1,1), $[\alpha]^{26}D$ —49,6 ±4° (*c* 0,514; абс. сп.). 100 *мг* **I** обрабатывают (48 час., 20°) 16 *мл* водн. CH_3COOH (1 : 1) и 1,5 *мл* конц. HCl (к-та). При хроматографировании продукта на Al_2O_3 с помощью $CHCl_3$-CH_3OH (99 : 1) вымывают 33 *мг* **IV**, т. пл. 232—235° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{26}D$ —14 ±2° (*c* 0,892; хлф.). **V** имеет т. пл. 235—238° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —38,1 ±2 (*c* 1,261). 400 *мг* **I** нагревают (45 мин., 100°) с р-ром CH_3COOH и HCl (к-ты) в воде и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (9 : 1) вымывают 60 *мг* **VII**, т. пл. 238—241° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D$ +63,1 ±2° (*c* 1,101). Смесью C_6H_6-$CHCl_3$, $CHCl_3$ и $CHCl_3$-CH_3OH вымывают 48 *мг* **VI**, т. пл. 272—280° (разл.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{26}D$ +61,9 ± 2° (*c* 1,090). 80 *мг* **VII** кипятят 3 часа с $NaBH_4$ в водн. CH_3OH (1 : 1) и продукт хроматографируют на силикагеле. Смесью $CHCl_3$-CH_3OH (95 : 5) вымывают 7 *мг* **VIII**, т. пл. 193—208° (из ацетона-эф.). Приведены кривые УФ-спектров **III**, **IV**, **VI—VIII**; ИК-спектров для **II—VIII**. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$.

Г. Сегаль

60688. Строение калотропагенина. Хассалл, Рейл (Constitution of calotropagenin. Hassall C. H., Reyle K.), Chemistry and Industry, 1956, № 22, 487 (англ.)

Предложена новая ф-ла строения калотропагенина (**I**), т. пл. 238—250°, $[\alpha]^{28}D$ +43 ±2°, полученного из калактина, одного из пяти стероидных гликозидов млечного сока *Calotropis procera* (сем. *Asclepiadaceae*). **I**, по-видимому, является агликоном всех 5 гликозидов. УФ-спектр **I** и образование при окислении **I** CrO_3 кетокислоты $C_{23}H_{28}O_7$, т. пл. 277—280°, указывают на наличие у $C_{(10)}$ CHO-группы. Дигидрокалотропагенин, т. пл. 268—273°, $[\alpha]^{30}D$ +21 ±3°, полученный восстановлением **I** $NaBH_4$ не имеет альдегидных свойств и дает триацетат, т. пл. 257—258°, $[\alpha]^{30}D$ —10 ± 2°. Ацетилируется, по-видимому, ОН-группы у $C_{(3)}$ и $C_{(19)}$, а также, возможно, у $C_{(12)}$, что вытекает из способности **I** образовывать при действии щелочи 2 различных изомера: один из них может образоваться взаимодействием ОН у $C_{(14)}$ с α,β-ненасыщ. лактонным кольцом, а другой в результате р-ции последнего с ОН у $C_{(16)}$, $C_{(15)}$ или $C_{(12)}$. Но присутствие ОН у $C_{(16)}$ исключается, так как **I** не образует при действии HCl $\Delta^{14,16,20}$ненасыщ. лактона подобно сердечным агликоном, имеющим ОН у $C_{(16)}$. Кроме того, **I** не окисляется HJO_4 даже в течение 56 час., следовательно не содержит ОН у $C_{(15)}$. По аналогии с другими сердечными гликозами сем. *Asclepiadaceae* можно приписать, на разности мол. вращений при превращении — $CHO(C_{(10)}) \rightarrow CH_2OH$-($C_{(10)}$), для колец *A* и *B* в **I** *транс*-конфигурацию.

В. Мерлис

60689. Изучение реакции между иодфеноловыми кислотами и алкалоидами. I. Осаждение алкалоидов из уксуснокислых растворов посредством дииод-β-резорциловой кислоты. II. Осаждение алкалоидов посредством дииод-β-резорциловой кислоты из разбавленного спиртового раствора. Фукамаути, Сэкигути (ヨードフエノール酸類とアルカロイドの反應に關する研究・第1報・Diioda-β-resorcylic Acid により酢酸性溶液から沈殿するかルカロイド・第2報・Diiodo-β-resorcylic Acidにより希アルコール溶液アら沈殿するアルカロイド・深間内久雄，關口美惠子），藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan 1956, 76, № 10, 1170—1174 (японск.; рез. англ.)

I. При добавлении 0,1%-ного р-ра дииод-β-резорциловой к-ты (**I**) в буферном р-ре (*н*-CH_3COOH-*н*-CH_3COONa) к р-ру в CH_3COOH органич. оснований, содержащих хинуклидиновое, хинолиновое, изохинолиновое, гидрокарбазоловое, гидроиндолизиновое или акридиновое кольцо (цинхонин (**II**), хинин (**III**); этилкарбонат **III** (**IV**), папаверин (**V**); стрихнин (**VI**); бруцин (**VII**), акридин (**VIII**), акрифлавин (**IX**) и 2-этокси 6,9-диаминоакридин (**X**)) немедленно осаждается аморфный осадок, растворимый в горячей воде, сильных к-тах и щелочах, спирте, метаноле и ацетоне. Оксин, нитрон, *o*-фенантролин, метиленовая синь, бензидин, *o*-толуидин, *асим-м*-ксилидин, кокаин; никотинамид, никотин, пиперидин, хинолин, морфин, этилморфин, кодеин, дигидрокодеин, теобромин, гоматропин, атропин, скополамин, физостигмин, 7-иод-8-хинолинолсульфоновая-5-к-та, антипирин, амипопирин, сульпирин, гистамин, пилокарпин, пиперазин, кофеин, тиамин, бензилпенициллин, адреналин, гексамин, колхицин, индол, фенилцинхониновая к-та, 5-хлор-7-иод-8-хинолинол; дифенилгидантоин, сульфамеразин, сульфадиазин, рибофлавин и сульфатиазол не дают осадков с **I**. Р-р 10 *г* β-резорциловой к-ты в 800 *мл* воды + 500 *г* CH_3COONa иодируют добавлением (30 мин.) 300 *мл* 1 н. J_2-KJ, получают **I**, т. пл. 194—195° (разл.).

II. Аналогично вышеописанному при действии 0,1—0,5%-ного спирт. р-ра **I** на разб. водно-спирт. (конц-ия спирта ниже 20%) **II**, **III**, **V—X** немедленно образуются аморфные осадки, идентичные вышеописанным. **IV** не дает осадка в этих условиях.

Л. Яновская

60690. Строение и химические свойства колхамина (омаина). Киселев В. В. В сб.: Химия и медицина. Вып. 7. М., Медгиз, 1956, 23—28

Обзор. Библ. 16 назв.

В. Ш.

60691. Частичный асимметрический синтез производных эфедрина, влияние заместителей боковых цепей и ядра. III. Перегруппировка N-ацетил-*d,l*-норэфедрина в N-ацетил-*d,l*-псевдонорэфедрин при действии хлористого тионила. Мюллер (Partielle asymmetrische Synthesen von Ephedrin-Derivaten unter dem Einfluß von Seitenketten- und Kernsubsti-

tuenten. III. Mitteilung. Über die Umlagerung des N-Acetyl-*d,l*-norephedrins in N-Acetyl-*d,l*-pseudo-norephedrin mit Thionylchlorid. Müller Horst K.), Liebigs Ann. Chem., 1956, **599**, № 3, 211—221 (нем.)

Описана перегруппировка N-ацетил-*d,l*-норэфедрина (**I**) и *n*-хлор-(**IIа**), *n*-бром-(**IIб**), *n*-иод-(**IIв**) или *n*-фтор-(**IIг**)- N-ацетил-*d,l*-норэфедринов при действии $SOCl_2$ в N-ацетил-*d,l*-псевдонорэфедрин (**III**) и *n*-хлор-(**IVа**), *n*-бром-(**IVб**), *n*-иод-(**IVв**) или *n*-фтор-(**IVг**)-N-ацетил-*d,l*-псевдонорэфедрины. При кратковременном действии $SOCl_2$ **I** превращается в неустойчивое соединение $C_{11}H_{14}ONCl \cdot HCl$, для которого предположено строение хлоргидрата (ХГ) *dl*-1-фенил-1-хлор-2-ацетамидопропана (**V**) или ХГ 2-хлор-2,4-диметил-5-фенилоксазолина (**VI**); однако неидентичность полученного в-ва с **V**, синтезированным из ХГ *dl*-псевдонорэфедрина (**VII**) или *d,l*-норэфедрина (**VIII**) делает более вероятной ф-лу **VI**. При нагревании **VI** с CH_3OH, спиртом, *изо*-C_3H_7OH или водой получается ХГ 2,4-диметил-5-фенилоксазолина (**IX**), который в щел. среде мгновенно и почти количественно превращается в **III**, т. пл. 97—98°. Замещение атома Cl в **VI** на CH_3COO-, действием CH_3COOAg, не препятствует превращению **VI** в **IX**. В аналогичных условиях из **IIа-г** получены ХГ соответствующих 2-хлор-2,4-диметил-5-(*n*-галоидфенил)-оксазолидинов (**Ха-г**), превращенные через ХГ 2,4-диметил-5-(*n*-галоидфенил)-оксазолинов (**XIа-г**) в **IVа-г**. Обсужден механизм р-ции, исходя из возможности таутомерных превращений описанных в-в. К 25 *мл* $SOCl_2$ постепенно, при 0°, добавляют 12 *г* **I** (т. пл. 134—135°), через 30 мин. приливают по каплям 50 *мл* 20%-ного р-ра соды, извлекают эфиром, встряхивают с 50 *мл* 18%-ной HCl, кипятят 30 мин., упаривают и получают **III**, выход 79%, т. пл. 168—169° (из сп.-эф.). Аналогично превращают в **III** N-бензоил-*d,l*-норэфедрин. Смешивают **1** *г* **I** с 10 *мл* $SOCl_2$, через 10 мин. приливают 0,5 *мл* ацетона и 2 *мл* эфира и через 5 час. отделяют **VI**, выход 31%; через 24 часа отделяют **IX**, выход 46%, т. пл. 184—185°. Смесь 5,79 *г* **I** в 35 *мл* $SOCl_2$ концентрируют при 40°, остаток растирают с 0,5 *мл* ацетона и через 2 часа отделяют **VI**, выход 61%, т. пл. 115—120°. К 10 *мл* $SOCl_2$ постепенно добавляют при —5° 1,5 *г* **VII**, оставляют на 1 час при 20°, нагревают 30 мин. при 50°, отгоняют $SOCl_2$ и получают ХГ *d,l*-*трео*-1-фенил-1-хлор-2-аминопропана (**XII**), выход 73%, т. пл. 198—199° (из сп.); или смесь 120 *мл* $SOCl_2$ и 25 *г* **VIII** оставляют на 12 час., кипятят 30 мин., отгоняют $SOCl_2$ и получают **XII**, выход 69%. 3,4 *г* **XII** в 10 *мл* пиридина и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ оставляют на 2 дня, смешивают с 0,1 *л* воды и получают *d,l*-*трео*-1-фенил-1-хлор-2-ацетамидопропан, выход 85%, т. пл. 135—136° (из CH_3OH или бзл.), который превращают в **V**, т. пл. 152—153° (из $SOCl_2$). Хорошо охлаждаемую смесь **IIа-г** с $SOCl_2$ оставляют на 15 мин. (см. **VI**) и получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): **Ха**, 76,5, 138—139; **Хб**, 50, 142—145; **Хв**, 58, 149—152; **Хг** при этом превращается в **XIг**, 60, 182—183 (из *изо*-C_3H_7OH). 0,8 *г* **Ха, б** или **в** кипятят 5 мин. с *изо*-C_3H_7OH и получают (обозначения те же) **XIа**, 87, 183; **XIб**, 94, 182—183 или **XIв**, 75, 182—183. К р-ру 0,5 *г* **XIг** в 4 *мл* воды приливают по каплям 1 *мл* конц. NH_4OH и получают **IVг**, выход 82%, т. пл. 153—154°; аналогично получают **IVа**, выход 92, т. пл. 96—97°; **IVб**, т. пл. 100,5—101,5°, и **IVв**, выход 79%, т. пл. 126—127°, которые могут быть получены также ацетилированием **IVа-г**. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 37782. Д. Витковский

60692. Алкалоиды *Echium plantagineum*. **I. Эхнумин и эхимидин. Калвенор** (The alkaloids of *Echium plantagineum* L. I. Echiumine and echimidine. Culvenor C. C. J.), Austral. J. Chem., 1956, **9**, № 4, 512—520 (англ.)

Недавние отравления овец *Echium plantagineum* изменили мнение о его безвредности. Содержание алкалоидов, главным образом пирролизидинового ряда, колеблется от 0,07 до 0,5%. Около 80% алкалоидов являются N-окисями. Хроматография на бумаге суммы оснований дает пятна, с величиной R_f: 0,67; 0,58; 0,46 и 0,31. Во всех исследованных образцах основание с R_f 0,58 находилось в наибольшем кол-ве. Основание R_f 0,67 названо эхиумином (**I**), $C_{20}H_{31}O_6N$, т. пл. 99—100° (из петр. эф. + 15% ацетона), $[\alpha]^{18}D$ +14,4° (*c* 2,02; сп.); пикрат т. пл. 131—132° (из 50%-ного сп.).

I R = H
II R = OH

Основание R_f 0,58 названо эхимидином (**II**), $C_{20}H_{31}O_7N$, $[\alpha]^{18}D$ +13,4° (сп.), не кристаллизуется; пикрат, т. пл. 142—143° (из воды). При гидролизе **I** получены ангеликовая (**III**) и трахелантовая (**IV**) к-ты и ретронецин (**V**). При гидрогенолизе с Pt из PtO_2 из **I** образуются **IV** и 7-(2′-метилбутирил)-ретронеканол (**VI**). Предложена ф-ла **II**. При гидрогенолизе **II** образуется **VI** и к-та $C_7H_{14}O_5$ (**VII**). При щел. гидролизе **II** получены ацетон, **III** и **V**. При окислении **VII** 2 молями HJO_4 образуются ацетон, ацетальдегид и щавелевая к-та. **VII** является 2-метил-2,3,4-триоксипентан-3-карбоновой к-той. Подобная к-та, под названием макротомовая, является этерифицирующей к-той алкалоидов макротомина и гелиосупина (**VIII**), но ранее она не была охарактеризована. Выделенная авторами к-та из продуктов гидрогенолиза **VIII** идентична **VII**. Учитывая отсутствие доказательства идентичности **VII** и макротомовой к-ты, первая названа эхимидиновой к-той. **VII** отличается от **VIII** конфигурацией $C_{(7)}$. **Из** 10,6 *г* суммы оснований получено 4,3 *г* чистого **II**; N-окись **II**, т. пл. 165° (разл.; из ацетона-CH_3OH). 2 *г* **II** с PtO_2 в разб. HCl встряхивали с H_2, р-р подщелочили, экстракцией $CHCl_3$, получили 1,51 *г* неочищ. **VI**; далее р-р подкислили, упарили в токе воздуха при 20°, из сухого остатка экстракцией горячим $CHCl_3$ получена **VII**, выход 0,73 *г* $[\alpha]^{20}D$ +16,4° (*c* 1,55; сп.); бруциновая соль, т. пл. 209—210° (из сп.). **VI**, т. кип. 75° (в бане)/0,5 *мм*; $[\alpha]^{20}D$ —129° (*c* 1,6; сп.); пикрат **VI**, т. пл. 204—206° (из сп.). **VIII**, $[\alpha]^{20}D$ —4,3 (*c* 5,1; сп.). При гидрогенолизе **VIII**, кроме **VII**, получен 7-(2′-метилбутилокси)-гелиотридан, т. кип. 65° (в бане)/0,2 *мм*, $[\alpha]^{17}D$ +0,9° (*c* 1,1; сп.); пикрат, т. пл. 157—159° (из сп.). Л. Шахновский

60693. Дегидрирование алкалоидов типа иохимбина третичным бутилгипохлоритом. Превращение иохимбина в псевдоиохимбин. Годтфредсен, Вангедаль (Dehydrogenation of alkaloids of the yohimbine type with tert.-butyl hypochlorite. Conversion of yohimbine to pseudoyohimbine. Godtfredsen W. O., Vangeda I. S.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 9, 1414—1421 (англ.)

Установлена возможность дегидрирования алкалоидов иохимбинового типа, имеющих при $C^{(3)}$ **как** аксиальный Н — иохимбин (**I**), коринантин (**II**), α-иохимбин (**III**) и апоиохимбин (**IV**), так и экваториальный Н — псевдоиохимбин (**V**) и дезерпидин (**VI**).

VIII IX

Дегидрирование производится *трет*-бутилгипохлоритом (**VII**). Обсуждается строение промежуточных и конеч-

ных продуктов дегидрирования. При дегидрировании **VI** выделен промежуточный продукт хлордезерпидин (**VIII**), превращающийся в дегидродезерпидинхлорид (**IX**). Каталитич. восстановление **IX** приворит к образованию нового в-ва 3-изодезерпидина (**X**). К р-ру 17,7 *г* **I** и 7 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 350 *мл* CH_2Cl_2 при —10° добавили за 45 мин. р-р 7 *мл* **VII** в 50 *мл* сухого CCl_4, выделили дегидро-**I** (**XI**) в виде хлорида, выход 17 *г*, т. пл. 268—270° (разл.; из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{20}D$ + 213° (*c* 1, вода); иодид, т. пл. 276—277° (разл.; из CH_3OH); **XI**, т. пл. 176—178° (разл. из водн. CH_3OH). Аналогично получены (перечисляются исходное в-во, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °С): **V**, **XI**, 65, —; **IV**, хлорид дегидро-**IV**, 73, 284—285 (из сп.-эф.); **II**, хлорид дегидро-**II**, 66 227—229 (разл., из сп.-эф.); **III**, хлорид дегидро-**III**, 77, —; **VI**, **VIII**, 76, 191—196 (разл., из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{20}D$ —184,5° (*c* 1; хлф.). Суспензию из 400 *мг* **VIII** в 6 *мл* CH_3OH подкислили конц. метанольным HCl и кипятили 5 мин., получен **IX**, выход 380 *мг*, т. пл. 185—187° (разл., из воды). 2,5 *г* **XI**, 20 *мл* абс. спирта и 10 *мл* CH_3J 16 час. в темноте, получили 1,87 *г* иодметилата (**XII**), т. пл. 213—215° (из сп.). Р-р 988 *мг* **XII** в 30 *мл* $CH_3OCH_2CH_2OH$ гидрировали с Pt из 200 *мг* PtO_2 при ~60° получили: 150 *мг* иодметилата **I** и 580 *мг* иодметилата **V**. 307 *мг* **VIII** в 10 *мл* диоксана гидрировали с Pt из 30 *мг* PtO_2 при 20°, получили **VI**, выход 220 *мг*. Р-р 235 *мг* **IX** в 10 *мл* CH_3OH гидрировали при 20° с Pt из 20 *мг* PtO_2, выделен нитрат **X**, выход 170 *мг*, т. пл. 194—198° (разл., из сп.).

Л. Шахновский

60694. Стереохимия тропановых алкалоидов. Часть X. Полный синтез валероидина. Винце, Тот, Фодор (The stereochemistry of the tropane alkaloids. Part X. The total synthesis of valeroidine. Vincze Irén, Tóth József, Fodor Gábor), J. Chem. Soc., 1957, March, 1349—1351 (англ.)

Осуществлен синтез *dl*-, *d*- и *l*-форм 3α-изовалерилокситропанола-6β (**I**) (валероидина). 31 *г* 6β-окситропанона-3 в эфире и 24 *мл* C_6H_5NCO нагревают 1 час при 80°, через 10 час. (20°) получают неочищ. *dl*-6β-фенилкарбаминоокситропанон-3 (**II**), выход 53,8 *г*, т. пл. 126—129°. 25,4 *г* **II** гидрируют (90 *ат*, 40 час.) над скелетным Ni в абс. диоксане, выход *dl*-6β-фенилкарбаминоокситропанола-3α (*dl*-**III**) 88%, т. пл. 182°. Р-р 40 *г* *dl*-**III** и 21,2 *г* *d*-винной к-ты в 600 *мл* спирта упаривают до 400 *мл*, через 12 час. отфильтровывают 30,4 *г* соли (**IIIa**), т. пл. 182—184° (разл., из сп.), $[\alpha]^{20}D$ 0,0° (*c* 2; вода). Обработка р-ра **IIIa** в 420 *мл* воды 32 *г* KOH и экстракция $CHCl_3$ приводят к *d*-**III**, выход 9,1 *г*, т. пл. 203—204°, $[\alpha]^{20}D$ +7,5 (*c* 2; абс. сп.); из маточного р-ра после отделения **IIIa** выделяют 8,3 *г* соли, т. пл. 170—171° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +14,2° (*c* 2; вода), которая с KOH дает *l*-**III**, выход 4,95 *г*, т. пл. 203—204°, $[\alpha]^{20}D$ —7,5°. 2,4 *г* $(CH_3)_2CHCH_2COCl$ нагревают 7 час. с 5,5 *г* *dl*-**III** в 10 *мл* абс. $CHCl_3$, выделяют хлоргидрат *dl*-3α-изовалерилокси-6β-фенилкарбаминокситропана (*dl*-**IV**-основание), т. пл. 245° (из абс. сп.). Аналогично из 8,3 *г* *d*-**III** получают 9,2 *г* хлоргидрата *l*-**IV**, т. пл. 151° (разл., из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —47° (*c* 1; вода). 2,3 *г* *l*-**III** дают 2,7 *г* хлоргидрата *d*-**IV**, т. пл. 151° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ +47° (*c* 2; вода). 12,1 *г* *dl*-**IV** при пиролизе (10 перегонок, 220—250°/5 *мм*) дают *dl*-**I**, выход хлоргидрата 5,85 *г*, т. пл. 181—183° (из сп. + эф.). Аналогично из 5,8 *г* *l*-**IV** получают *d*-**I**, выход 1,92 *г*, т. пл. 81° (из эф.), $[\alpha]^{20}D$ +9,0° (*c* 5; абс. сп.), бромгидрат, т. пл. 170—171° (разл., из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —5,1, (*c* 3,5; вода). 1,7 *г* *d*-**IV** дают 0,28 *г* *l*-**I**, т. пл. 81° (из эф.), $[\alpha]^{20}D$ —9,1 (*c* 2; абс. сп.); бромгидрат, т. пл. 170° (из сп. + эф.), $[\alpha]^{20}D$ +5,1 (*c* 3, вода). Часть IX см. РЖХим, 1957, 26988.

Е. Цветков

60695. Изучение 17-оксиспартеина. Ринк, Грабовский (Zur Kenntnis des 17-Hydroxylsparteins. Rink Melanie, Grabowski Kurt), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 12, 695—702 (нем.)

17-оксиспартеин (**I**) обладает псевдокарбинольным характером и, давая соли с образованием C=N связи, находится в равновесии с иммониевой формой **Ia**. Наличие OH-группы в **I** и C=N связи в **Ia** доказано спектральными данными. Окислением спартеина (**II**) CrO_3 в ~16%-ной H_2SO_4 получен **I**, т. пл. 72—73° (из пентана); хлорплатинат, т. пл. 270—272° (разл.); пикрат, т. пл. 153—155° (из водн. сп.); моноперхлорат (МПХ), т. пл. 128—130°; диперхлорат (ДПХ), т. пл. 230° (разл.; из сп. + $HClO_4$). Положение OH-группы у $C_{(17)}$ в **I** доказано окислением **I** в 17-оксоспертеин, т. пл. 85—87°, $[\alpha]^{16}D$ —10,0°; тартрат, т. пл. 243°, пикрат, т. пл. 182°; МПХ, т. пл. 257°. **I** при упаривании р-ров дает с $CHCl_3$, $CHBr_3$, CHJ_3 соответствующие продукты присоединения: (**III**), т. пл. 128—130° (из тетрагидрофурана или эф.), $[\alpha]^{29}D$ —80,5° (хлф.); (**IV**), т. пл. 127—129° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —58,3°; (**V**), т. пл. 101—104° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —57,2° (хлф.). При стоянии ацетонового р-ра **I** или пропускании его через Al_2O_3 дает (**VI**); ДПХ, т. пл. 227°. **VI** восстановлен с Pt из PtO_2 в (**VII**); ДПХ, т. пл. 270° (разл.; из 50%-ного сп.); фенилуретан, т. пл. 123—126° (из петр. эф.). ДПХ **VI** восстановлен $NaBH_4$ в **VII**, а по Клемменсену — в (**VIII**), т. кип. 142°/0,4 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ —75,9° (хлф.); МПХ, т. пл. 170—172° (из сп.); ДПХ, т. пл. 282° (разл.). При пропускании р-ров **I** в пинаколине через колонку с

I-XIV   Ia

I R = OH, **II** R = H, **III** R = CCl_3, **IV** R = CBr_3, **V** R = CJ_3, **VI** R = CH_2COCH_3, **VII** R = $CH_2CH(OH)CH_3$, **VIII** R = $CH_2CH_2CH_3$, **IX** R = $CH_2COC(CH_3)_3$, **X** R = CH_3, **XI** R = C_2H_5, **XII** R = *н*-C_4H_9, **XIII** R = C_6H_5, **XIV** R = $CH_2C_6H_5$, **XV** R = C_3H_7

Al_2O_3 образуется (**IX**), ДПХ; т. пл. 222° (разл.) $[\alpha]^{20}D$ —73,5° (сп.); хлорплатинат, т. пл. 244° (разл.). Авторы предполагают, что данные р-ции с р-рителями происходят благодаря раскрытию кольца **I** между N и $C_{(17)}$ с образованием C=O связи и NH-группы с последующим замыканием цикла при присоединении воды. Перхлорат **I** легко вступает в р-цию Гриньяра с AlkMgHal и ArMgHal. Получены следующие продукты: (**X**), т. кип. 120°/0,07—0,08 *мм*, $[\alpha]^{18}D$ —69,3° (хлф.); ДПХ, т. пл. 263° (разл.). (**XI**), т. кип. 146°/0,2 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ —71,5° (сп.); ДПХ, т. пл. 270—271° (разл.). (**XII**), $[\alpha]^{20}D$ —70,6° (хлф.); ДПХ, т. пл. 258° (разл.), (**XIII**), т. пл. 103—106° (из сп.); $[\alpha]^{18}D$ —79,4° (хлф.). (**XIV**), т. пл. 73—74° (из сп.), $[\alpha]^{18}D$ —69.2° (хлф.); ДПХ, т. пл. 255°. (**XV**), т. кип. 142°/0,4 *мм* ДПХ, т. пл. 280°.

Г. Воробьева

60696. Превращение диктамнина в изомеры с угловой структурой. Туппи, Бём (Umwandlung des Dictamnins in Isomere mit angulärer Struktur. Tuppy N., Böhm F.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 6, 735—740 (нем.)

Из диктамнина (**I**), кроме известного изодиктамнина (Asahina Y. и др., Ber., 1930, **63**, 2045), имеющего линейную структуру, получены два изомера: 4-метоксифуро-(3,2-c)-хинолин (**II**) и 4-кето-5-метил-4.5-дигидрофуро-(3,2-c)-хинолин (**III**), имеющие угловую структуру. 0,2 *г* **I** в 2,5 *мл* спирта и 0,6 *мл* конц. HCl кипятят 6 час., выделяют 110 *мг* нордиктамнина (**IV**), сублимируют при 220—240°/0,02 *мм*, т. пл. 250—252° (разл.). 25 *мг* **IV** растворяют в 1 *мл* смеси (3 *мл* $POCl_3$ и 0,1 *мл* воды, дают стоять несколько часов) и кипятят 2,5 часа, выделяют 21 *мг* 4-хлорфуро-(2,3-b)-хинолина (**V**), возгоняют при 120—130°/0,02 *мм*, т. пл. 117—118°. 15 *мг* **V** в 0,5 *мл* 7%-ного р-ра CH_3ONa в CH_3OH кипятят 30 мин., получают **I**, выход 7,5 *мг*. 0,5 *г* **I**, 2,5 *мл* на-

сыщ. р-ра HBr в лед. CH_3COOH и 3 *мл* лед. CH_3COOH нагревают в трубке 130° 5 час., выделяют 4-кето-4,5-дигидрофуро-(3,2-с)-хинолин (**VI**), после возгонки 130—200° в высоком вакууме, выход 151 *мг*. 0,1 *г* **VI** обрабатывают, как **IV**, получают 4-хлорфуро-(3,2-с)-хинолин (**VII**), выход 104 *мг*, т. пл. 118—119° (после возгонки; из сп.). 52 *мг* **VII** кипятят 0,5 часа с 7%-ным р-ром CH_3ONa в CH_3OH, выход **II** 49 *мг*, т. пл. 53—54° (из водн. сп.). При нагревании **II** с CH_3J ~ 100° 36 час. получают **III**, после возгонки при 0,5 *мм*, т. пл. 132—134° (из эф. и петр. эф.) ($C_{12}H_9O_2N$). К 34 *мг* **VI** в 2 *мл* 25%-ного р-ра KOH в CH_3OH и 1,5 *мл* воды прибавляют по каплям 0,4 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, получают **III**. К. Уткина

60697. Аналоги мецкалина. V. *п*-Диалкиламино-β-фенэтиламины и 9-(β-аминоэтил)-юлолидин. Бенингтон, Морин, Кларк (Mescaline analogs. V. *p*-dialkylamino-β-phenethylamines and 9-(β-aminoethyl) julolidine. Benington F., Morin R. D., Clark L. C., Jr), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1470—1472 (англ.)

Синтезированы 4-диметиламино-(**I**) и 4-диэтиламинофенэтиламины (**II**) и 9-(β-аминоэтил)-юлолидин (**III**), чтобы выяснить влияние 4-диалкиламиногрупп на физиологич. активность производных β-фенетиламина, замещ. в кольце. Юлолидин (**IV**) (Glass, Weisberger, Org. Syntheses, 1946, **26**, 40) превращают с выходом 91% в 9-формилюлолидин (**V**) обработкой диметилформамидом в присутствии $POCl_3$ (Англ. пат. 607920, 1948; Chem. Abstrs, 1949, **43**, 2232). Далее **V**, *п*-диметиламино-(**VI**) и *п*-диэтиламинобензальдегид (**VII**) гладко превращаются (Worall, Cohen, J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 842) в 9-(ω-нитровинил)-юлолидин (**VIII**), *п*-диметиламино-(**IX**) и *п*-диэтиламино-ω-нитростирол (**X**) соответственно. Найдено, что этот метод не применим в случае конденсации 4-ди-*н*-пропиламинобензальдегида с CH_3NO_2. Безводн. CH_3ONa, не вызывающий конденсации **V** с CH_3NO_2, является эффективным катализатором для р-ций **V** с циануксусным эфиром в условиях, используемых для приготовления **VIII, IX, X**. Так, найдено, что 3-(9-юлолидил)-2-карбэтоксиакрилонитрил (**XI**) получается с 90%-ным выходом. **VIII, IX, X** восстанавливают в соответствующие β-арилэтиламины **III, I, II** с помощью $LiAlH_4$ (Ramirez, Bürger, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2782). Хлоргидраты **I, II, III** темнеют на свету и воздухе. Вероятно многие замещ. юлолидины подвергаются фотоокислению, приводящему к сильно окрашенным в-вам со структурой типа хиноидного иона (**XII**). При восстановлении **XI** $LiAlH_4$ получают *dl*-производное (**XIII**). Вообще, сопряженные CH=C(CN)COOR-группы, присутствующие в целом ряде 3-арил-2-карбэтоксиакрилнитрилах, гладко восстанавливаются до соответствующих насыщ. аминоспиртов. Хлоргидрат **XIII** интенсивно темнеет на воздухе, но аналитич. данные бесцветного и окрашенного продукта удовлетворительно совпадают. Получение **VIII**. К охлажд. смеси 57 *г* $POCl_3$ и 13,5 *г* $HCON(CH_3)_2$ добавляют р-р 24,5 *г* **IV** в 15 *мл* сухого эфира. Реакционную массу нагревают 1,5 часа и гидролизуют выливанием на лед, подщелачивают 20%-ным NaOH и охлаждают. **V** отделяют, выход 91%. К теплому р-ру 6,0 *г* **V** в 6,3 *г* CH_3NO_2 добавляют *н*-амиламин (0,16 *мл*). Р-р нагревают (1 мин.) и оставляют на 48 час. Красную кристаллич. массу отделяют, промывают этилацетатом (ЭА) + петр. эфир. Выход **VIII** 48%, т. пл. 142—143° (из бзл.-петр. эф.). **III** синтезируют восстановлением 3 *г* **VIII** $LiAlH_4$ (2,6 *г* в 250 *мл* абс. эф.), выход 3,3 *г* дипикрата, т. пл. 166—167°; хлоргидрат, т. пл. 246—248° (из CH_3OH-эф.-ЭА). Синтез **XI**. К смеси 4 *г* **IV**, 2,5 *г* $CH_2CNCOOC_2H_5$ и необходимому для растворения кол-ву CH_3OH добавляют 50 *мг* безводн. CH_3ONa. Смесь кипятят 3 мин. и оставляют на 12 час. при ~20°, выход **XI** 90%, т. пл. 190—191° (из CH_3OH-хлф.). Восстановление **XI** аналогично превращению **VIII** в **III**. Сырой хлоргидрат **XIII**, т. пл. 170—175°, темнеет на воздухе и на свету. Получение **I**. **IX** готовят по описанному методу (Worrall, Cohen, J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 842), выход 87%; восстанавливают $LiAlH_4$ аналогично предыдущему; дипикрат, т. пл. 177—178° (из разл.-сп.-ЭА); дихлоргидрат, т. пл. 224—225° (из CH_3OH-ЭА-эф.). Получение **X** велось аналогично синтезу **I**, выход 60%, т. пл. 99—100° (из миним. кол-ва CH_3OH). При восстановлении **X** $LiAlH_4$ выход чистого дихлоргидрата 19%, т. пл. 206—208° (из CH_3OH-ЭА-эф.). Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 26826.

III R = $(CH_2)_2NH_2$, IV R = H, V R = CHO, VIII R = CH = $CHNO_2$, XI R = CH = $C(CN)COOC_2H_5$, XIII R = $CH_2CH(CH_2OH)CH_2NH_2$

В. Быховский

60698. Аналоги мецкалина. VI. Гомологи мецкалина. Бенингтон, Морин, Кларк (Mescaline analogs. VI. Mescaline homologs. Benington F., Morin R. D., Clark L. C., Jr), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1545—1546 (англ.)

Синтезирован ряд родственных мецкалину (**I**) соединений, чтобы выяснить влияние структурных изменений на общее физиологич. действие и на ферментативные системы, относящиеся к мозговым функциям. Получены: 3,4,5-триметоксибензиламин (**II**), γ-(3,4,5-триметоксифенил)-пропиламин (**III**), N-метил-3,4,5-триметоксибензиламин (**IV**) (изомер **I**), γ-(3,4-диметоксифенил)-пропиламин (**V**). В-во **II**—**V** получают восстановлением соответствующих амидов $LiAlH_4$. **IV** можно получить также каталитич. гидрированием шиффова основания, синтезированного из 3,4,5-триметоксибензальдегида и CH_3NH_2 (Sonn и др., Ber., 1925, 58, 1103). Необходимый амид, напр. в случае **III**, синтезируют из 3,4,5-триметоксибензальдегида (Slotta, Heller, Ber., 1930, 63, 3029). Получение **II**. К р-ру 2 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* абс. эфира добавляют амид (4,3 *г*, т. пл. 178—179°, количественно получают перегонкой 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2$-COCl с водн. NH_3); реакционную массу обрабатывают 10%-ной H_2SO_4. Водн. слой нейтрализуют до pH 6 Li_2CO_3 и из него выделяют пикрат **II**, выход 89%; т. пл. 195—196° (из сп.); хлоргидрат получают из пикрата, выход 91%, т. пл. 205—206° (разл.; из сп.-этилацетата (ЭА)). Получение **IV**. Р-р амида (8,1 *г*, т. пл. 136—137°, Son, Meyer, Ber., 1925, **58**, 1096) в 150 *мл* кипящего C_6H_6 добавляют к перемешанному и кипящему р-ру $LiAlH_4$ (7 *г*) в 250 *мл* абс. эфира (1 час). После кипячения (ночь) массу гидролизуют водой и 10%-ной H_2SO_4 и обрабатывают аналогично предыдущей прописи. Выход пикрата **IV** 95%, т. пл. 181—182° (из сп.); хлоргидрат (разложение пикрата HCl), т. пл. 178—179°. Получение **III**. Исходный амид (8,4 *г*, т. пл. 108—109° (из бзл.-лигр.), по литературным данным 171°, элементарный анализ подтверждает принятую структуру) восстанавливают $LiAlH_4$ (3 *г* в 250 *мл* абс. эф.) методом экстракции в аппарате Сокслета (100 час.). После обычной обработки выход пикрата 80%, т. пл. 216—217° (из сп. + CH_3COOH); хлоргидрат, т. пл. 180—181° (из CH_3OH + ЭА). Получение **V**. Исходный амид (10,5 *г*, т. пл. 121—122°, Pictet, Finkelstein, Ber., 1909, **42**, 1979) добавляют к $LiAlH_4$ (3,8 *г* в 250 *мл* абс. эфира) мето-

дом экстракции. После обычной обработки выход пикрата **V** 85%; т. пл. 146—145° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 166—167° (из CH_3OH + ЭА + эф.). В. Быховский

60699. Бензофлавотебаон. Бентли, Болл, Кардуэлл (Benzflavothebaone. Bentley K. W., Ball J. C., Cardwell H. M. E.), Chemistry and Industry, 1956, № 49, 1483—1484 (англ.)

Предложена ф-ла строения аддукта тебаина и 1,4-нафтохинона (I) (Sandermann, Ber. dtsch. chem. Ges., 1938, **71**, 648). При обработке **I** конц. HCl происходит перегруппировка в (**II**). Л. Шахновский

60700. Кураре и родственные соединения. Часть II. Строение и аномальное оптическое вращение изохондродендрина. Джефрис (Curare and related topics. Part II. The structure and anomalous optical rotation of isochondrodendrine. Jeffreys John A. D.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4451—4455 (англ.)

Расщепление 0,0′-диэтилизохондродендрина (**I**) Na в жидком NH_3 приводит к *l*-1-(4′-оксибензил)-2-метил-6-метокси-7-этокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолину (*l*-**II**), что подтверждает предложенную ранее (King, J. Chem. Soc., 1940, 737) структуру изохондродендрина (**III**). Осуществлен синтез *l*-**II** и *l*-1-(4′-оксибензил)-2-метил-6-этокси-7-метокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (*l*-**IV**). Изучено изменение оптич. вращения **III** в зависимости от т-ры, конц-ии **III** и конц-ии к-ты. 0,114 *г* CH_3CHN_2 в 30 *мл* эфира прибавляют к 0,11 *г* **III**, т. пл. 288° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ —29° (*c* 1,3; $CHCl_3$) в 40 *мл* смеси C_6H_6 и CH_3OH (1 : 1), через несколько дней выделяют **I**, выход 80%, т. пл. 216°, $[\alpha]^{20}D$ —9° (*c* 0,735; сп.). Диметиловый эфир **III**, т. пл. 270—271° (разл.), $[\alpha]^{19}D$ —34° (*c* 0,3; CH_3OH). 92,6 *мг* **I** в 20 *мл* абс. толуола прибавляют к 60 *мг* Na в 100 *мл* NH_3, через 1 час NH_3 испаряют, выделяют 51,3 *мг* *l*-**II**, т. пл. 129—129,5° (из петр. эф.). 5,2 *г* 4-$C_6H_5CH_2OC_6H_4COCl$ в 50 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют к 2,6 *г* CH_2N_2 в 200 *мл* эфира, через 24 часа (20°) выделяют 4-$C_6H_5CH_2OC_6H_4COCHN_2$ (**V**), выход 74%, т. пл. 117° (разл.; из бзл.-петр. эф.). 9,8 *г* **V** и 7,4 *г* 3-этокси-4-метоксифенилэтиламина в 100 *мл* абс. дихлортолуола (**VI**) прибавляют по каплям (30 мин.) к 20 *мл* **VI** при кипении, смесь кипятят 10 мин. и оставляют на 24 часа, выход N-(3-этокси-4-метоксифенилэтил) - 4′ - бензилоксифенилацетамида (**VII**) 73%, т. пл. 125° (из бзл.). Аналогично из **V** и 4-этокси-3-метоксифенилэтиламина получают N-(3-метокси-4-этоксифенилэтил)-4 - бензилоксифенилацетамид, выход 69%, т. пл. 113° (из бзл.). 11,3 *г* **VII**, 20 *мл* $POCl_3$ в 100 *мл* $CHCl_3$ кипятят 4 часа, выход хлоргидрата 1-(4′-бензилоксибензил)-6-этокси-7-метокси-3,4-дигидроизохинолина (**VIII** — основание) 93%, т. пл. 214° (разл.). Аналогично выход хлоргидрата 1-(4′-бензилоксибензил)-6-метокси-7-этокси - 3,4-дигидроизохинолина 97%, т. пл. 203°. К 6,97 *г* хлоргидрата **VIII** в 80 *мл* CH_3OH прибавляют под N_2 0,4 *г* Na в 20 *мл* CH_3OH и затем 13 *г* CH_3J, р-р кипятят 6 час., выход иодметилата **VIII**, 71%, т. пл. 209—211° (из CH_3OH, разл. с 170°); последний дебензилированием и восстановлением (РЖХим, 1955, 5714) переводят в *dl*-**IV**, выход 42%, т. пл. 124—125° (из толуола); *l*-**IV** (получен через соль хинной к-ты), т. пл. 146° (из петр. эф.), $[\alpha]^{1}D$ —102° (*c* 2,24; $CHCl_3$). Аналогично синтезируют *dl*-**II**, выход 48%, т. пл. 163—164° (из толуола); последний расщепляют на антиподы кристаллизацией солей яблочной кислоты из ацетона: *l*-**II**, т. пл. 130—131° $[\alpha]^{19}D$ —82° (*c* 0,66; $CHCl_3$). Часть I см. РЖХим, 1955, 560. Е. Цветков

60701. Алкалоиды магнолий. Томита, Накано (Magnolien alkaloide. Tomita M., Nakano T.), Planta med., 1957, 5, № 2, 33—43 (нем.)

Обзор. Библ. 32 назв. В. Ш.

60702. Аконитовые алкалоиды. XXX. Продукты мягкого окисления атизина перманганатом. XXXI. Частичный синтез атизина, изоатизина и дигидроатизина. XXXII. Строение дельфинина. Пеллетьер, Джейкобс (The aconite alkaloids. XXX. Products from the mild permanganate oxidation of atisine. XXXI. A partial synthesis of atisine, isoatisine and dihydroatisine. XXXII. The structure of delphinine. Pelletier S. William, Jacobs Walter A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4139—4143, 4144—4145; № 14, 3542—3543 (англ.)

XXX. Подтверждены ранее предложенные ф-лы атизина (**I**) и изоатизина (**II**) (РЖХим, 1955, 557; 29058). При мягком окислении **I** $KMnO_4$ получены: γ-лактам α-оксоатизин (**III**), δ-лактам β-оксоатизин (**IIIa**) и ненасыщ. в-во (**IV**), в котором отсутствует оксиэтильная группа. При гидрировании **IIIa** получен дигидрооксоизоатизин (Huebner C. F., Jacobs W. A., J. Biol. Chem., 1947, **170**, 515). При окислении **III** и **IIIa** реактивом Лемьё (см. РЖХим, 1956, 50634; 68783) получены соответственно α-оксо- (**V**) и β-оксоатизиндикарбоновые к-ты (**VI**), содержащие γ- и соответственно δ-лактамные группы. **VI** идентична к-те, полученной ранее при энергичном окислении **I** (Jacobs W. A., J. Organ. Chem., 1951, **16**, 1593). К 6,3 *г* **I** в 50 *мл* ацетона добавили 7 *г* $KMnO_4$ в 600 *мл* ацетона, через 15 мин. смесь охладили до 5°, через 20 час. восстановили избыток $KMnO_4$ и отфильтровали MnO_2. Фильтрат упарили, экстрагировали $CHCl_3$, промывали 2 раза 5%-ной HCl. Кислый р-р экстрагировали 4 раза $CHCl_3$. Суспензию MnO_2 в ледяной воде восстановили SO_2 и экстрагировали 5 раз $CHCl_3$. Все $CHCl_3$-экстракты объединяли, промывали 0,4 н. NaOH, после чего упарили. Получено 1,9 *г* смолы. Р-р последней в 10 *мл* C_6H_6 хроматографировали на 30 *г* Al_2O_3. Для вымывания использовали: C_6H_6, C_6H_6 + эфир (1 : 1), эфир, эфир + + метанол (2 : 1), метанол. Получены **III**, **IIIa**, **IV** и лактам $C_{22}H_{31}O_4N$, выход 24 *мг*, т. пл. 246—250° (из метанола-ацетона). **III**, выход 192 *мг*, т. пл. 244—246°, $[\alpha]^{29}D$ —69° (*c* 1,4; хлф.). Из 100 *мг* **III**, 3 *мл* C_5H_5N и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (16 час., 20°) получен ацетат $C_{24}H_{33}O_4N$, т. пл. 184,5—186,5° (из эф.), $[\alpha]^{27}D$ —107° (*c* 1,5; хлф.). **IIIa**, выход ~600 *мг*, т. пл. 95—105°, $[\alpha]^{29}D$ —52° (*c* 1,6; хлф.). Из 102 *мг* **IIIa** получен ацетат $C_{24}H_{33}O_4N$, выход 80 *мг*, т. пл. 202—205° (из эф.), $[\alpha]^{1}D$ —102° (*c* 1,44; хлф.). **IV**, выход 120 *мг*, т. пл. 179—181° (из ацетона), $[\alpha]^{29}D$ —21° (*c* 1,4; хлф.); хлоргидрат, двойная т. пл. 160° и 210—219° (из ацетона-эф.). К суспензии 50 *мг* CrO_3 в 0,5 *мл* C_5H_5N добавили 60 *мг* **IV**, выдержали 6 час. при 20° и 16 час. при 0°, продукт р-ции хроматографировали на 2 *г* Al_2O_3 из петр. эфира + C_6H_6 (1 : 1), выделен кетон (**VII**), выход 36 *мг*, т. пл. 129—133° (из эф.). К р-ру 74 *мг* **III** в 30 *мл* воды и 10 *мл* C_5H_5N добавили по 20 *мл* 0,2 *М* метапериодата натрия и 0,004 *М* $KMnO_4$, выдержали 1 час, получена **V**, т. пл. 302—305° (из ацетона), $[\alpha]^{27}D$ —30° (*c* 1,6; сп.); диметиловый эфир, т. пл. 216—217,5° (из ацетона); при кипячении последнего с избытком 0,1 н. NaOH в метаноле получен монометиловый эфир, т. пл. 265—267° (из ацетона). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 71816.

XXXI. Проведен частичный синтез **I**, **II** и дигидроатизина (**VIII**) исходя из **IV** по схеме: **IV** → (**IX**) → → **VIII** → **II** → **I** (об изомеризации см. РЖХим, 1955, 52062). 156 *мг* **IV** в 5 *мл* 80%-ного метанола обработали 300 *мг* $NaBH_4$ при 20° 1 час, получено в-во **IX**, $C_{20}H_{31}ON$, выход 131 *мг*, т. пл. 151—153° (из ацетона).

Из 63 *мг* IV и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O + C_5H_5N$ (1 : 1) 3 дня при 20° получен O,N-диацетат (**IXa**), выход 32 *мг*, т. пл. 167—170° (из эф.). Омылением **IXa** в 60%-ном CH_3OH с 0,5 *г* NaOH 1 час 50° получен N-ацетат, т. пл. 222—225° (из ацетона). Р-р 70 *мг* **IX** в 3 *мл* сухого CH_2ClCH_2OH, 10 *мл* CH_3OH, 300 *мг* безвод. Na_2CO_3 кипятили 18 час., получен **VIII**, выход 53 *мг*. Ацетилированием

IX = X′ = H_2, R + R′ = —C(=CH_2)CHOH—; **II** R + R′ = —CH_2CH_2O—; **III** X = O, X′ = H_2, R + R′ = —C(=CH_2)CHOH—; **IIIa** X = H_2, X′ = O, R + R′ = —C(=CH_2)CHOH—; **IV** X = H + +OH; **V** X = O, X′ = H_2, R = R′ = COOH; **VI** X = H_2, X′ = O, R = R′ = COOH; **VII** X = O; **VIII** R = CH_2CH_2OH, R′ = H; **IX** R = R = H; **X** R = OCH_3, R′ = $OCOCH_3$

VIII $(CH_3CO)_2O$ получен дигидроатизиндиацетат $C_{26}H_{39}O_4N$, т. пл. 123,5—124° (из эф.), $[\alpha]^{27}D$ —84° (*c* 1,5; хлф.). К р-ру 665 *мг* **VIII** в 100 *мл* абс. эфира добавили 486 *мг* OsO_4, выдержали 3 дня при 0°, отфильтровали, осадок кипятили 90 мин. с 100 *мл* 50%-ного спирта с 3 *г* KOH и 1,5 *г* маннита, продукт р-ции хроматографировали на Al_2O_3, получили **II**, выход 98 *мг*.

XXXII. На основании обсуждения литературных данных предложена ф-ла дельфинина (**X**).

Л. Шахновский

60703. Алкалоиды ликоподия. IV. Реакции α-цианобромликоподина и его производных. Баркли, Мак-Лейн (Lycopodium alkaloids. IV. Reactions of α-cyanobromolycopodine and its derivatives. Barclay L. R. C., MacLean David B.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 11, 1519—1527 (англ.)

Исследованы продукты превращения α-цианобромликоподина (α-I) (MacLean и др., Canad. J. Research, 1950, **B28**, 460). Ликоподин (**II**) выделяют из нескольких видов растений, при обработке **II** BrCN получают смесь **I** и β-изомера **I** (β-**I**). **I** превращают в α-цианоликоподин (**III**), который при гидролизе дает вторичное основание, α-десдигидроликоподин $C_{16}H_{27}ON$ (**IV**). С $(CH_3CO)_2O$ **IV** дает амид, с HCOOH и HCHO — N-метильное производное (**V**). Последнее дает иодметилат с выходом лишь 10%, а из **IV** при действии галоидных алкилов и $(CH_3O)_2SO_2$ ни третичных оснований, ни четвертичных солей не образуется. Иодметилат **V** не подвергается восстановительному расщеплению (над PtO_2 при 3 *ат* 8 час.). При восстановлении **IV** $LiAlH_4$ получают спирт $C_{16}H_{29}ON$ (**VI**). При аналогичном восстановлении α-**I** получают **VI** и цианамид $C_{17}H_{28}ON_2$ (**VII**). Последний получают в результате восстановления α-**I** $NaBH_4$ и **III** по Меервейну — Пандорфу. Из продуктов бромирования **III** выделяют α-бромкетон (**VIII**), из аморфного остатка при обработке щелочью в водн. диоксане получают α-кетоенол $C_{17}H_{24}O_2N_2$ (**IX**), который образуется из α,α-дибромкетона. Наличие α-кетометиленовой группы в **III** подтверждается получением бензального производного (**X**). Предполагают, что подобная группировка во **II** экранирована циклом, который распадается при получении **III**. При бромировании **II** и **IV** получают монобромиды, стойкие лишь в виде бромгидратов (**XI** и **XII**). 15 *г* **II** в 150 *мл* безводн. C_6H_6 добавляют за 10 час. к р-ру 50 *г* BrCN в 150 *мл* C_6H_6 и оставляют на 12 час. Нейтр. продукты р-ции хроматографируют на Al_2O_3 из $CHCl_3$. При вымывании $CHCl_3$ получена смесь, которую разделяют кристаллизацией из эфира, выход α-**I**, 8,8 *г*, т. пл. 140—141° (из эф.); β-**I**, т. пл. 106—108°. 0,5 *г* **III** кипятят ~14 час. с 20 *мл* 2 н. HCl и 5 *мл* *н*-C_3H_7OH, получают **IV**, т. пл. 49° (из C_6H_{14}); хлоргидрат, т. пл. > 300° (из CH_3OH). 0,79 *г* **IV**, 0,16 *мл* 90%-ной HCOOH, 0,9 *мл* р-ра HCHO, 10 час. при 100°, получают 0,52 *г* **V**, т. пл. 256° (из ацетона); иодметилат (кипячение с CH_3J 23 часа), т. пл. 192,5° (из CH_3OH-этилацетата). Восстанавливают 3 *г* **IV** в эфире 1 *г* $LiAlH_4$ (3 часа кипения), получают **VI**, выход 66%, т. пл. 168—169° (из эф.). При восстановлении 3 *г* α-**I** $LiAlH_4$ через 22 часа получают 1,75 *г* **VI** и 0,18 *г* **VII**. Из 4 *г* α-**I** и 6 *г* $NaBH_4$ в спирте через сутки получают **VII**, выход 97%, т. пл. 191—192° (из эф.). К р-ру 0,72 *г* **III** в CCl_4 добавляют 8 *мл* 5%-ного р-ра Br_2 в CCl_4, получают 0,17 *г* **VIII**, т. пл. 122—129° (из ацетона-эф.), и 0,74 *г* аморфных продуктов. Из 0,6 *г* последних после омыления 5%-ным KOH получают 0,2 *г* **IX**, т. пл. 157—158° (из эф.-петр. эф.). При бромировании **II** и **IV** 1 молем Br_2 в CCl_4 получают **XI**, т. пл. 290—295° (из ацетона-CH_3OH), и **XII**, т. пл. 275—280° (разл.; из CH_3OH). К кипящему р-ру 1 *г* **III** и 0,74 *г* C_6H_5CHO в CH_3OH добавляют за 15 мин. 4 *мл* р-ра CH_3ONa (12 *г* Na в 150 *мл* CH_3OH) и оставляют на 12 час., получают **X**, выход 93%, т. пл. 179,5—180,5° (из CH_3OH). Сообщение III см. РЖХим, 1957, 44713.

Н. Швецов

60704. Производные пурина с основными заместителями. II. Эрхарт (Basisch substituierte Purin-Derivate II. Ehrhart Gustav), Arch. Pharmazie, 1957, **290./62**, № 1, 16—20 (нем.)

Конденсацией 8-хлоркофеина (**I**) с соответствующими α-арил-γ-алкиламинобутиронитрилами $NCCH(C_6H_5R)CH_2CH_2R'$ (**IIа-ж**) в C_6C_6 в присутствии $NaNH_2$

```
CH3N—CO————————C—N(CH3)CC(C6H4R)(R″)CH2CH2R′
 |             ||        ||
 CO—N(CH3)—C——————————N          III
```

III R″ = CN; **IV** R″ = H;

II—IVа R = H, R′ = $N(CH_3)_2$; **б** R = H, R′ = $N(C_2H_5)_2$; **в** R = H, R′ = $NCH_2CH_2OCH_2CH_2$ (цикл); **г** R = H, R′ = C_5H_4N; **д** R = *м*-OCH_3, R′ = CH_3; **е** R = *м*-OCH_3, R′ = $NCH_2CH_2OCH_2CH_2$ (цикл); **ж** R = Cl, R′ = CH_3

синтезированы аминонитрилы (**IIIа-ж**), декарбоксилирующиеся при гидролизе в терапевтически интересные производные пурина (**IVа-ж**); 8-анилино-(**Vа**); 8-бензиламино-(**Vб**) или 8-(пиридил-2-амино)-(**Vв**)-кофеины конденсированы с диметиламиноэтилхлоридом (**VI**) в 8-(диметиламиноэтилфениламино)-(**VIIа**), 8-(диметиламиноэтилбензиламино)-(**VIIб**) и 8-(диметиламиноэтилпиридил-2-амино)- (**VIIв**)-кофеины. 50 *г* **IIа** в 0,2 *л* C_6H_6 и 15 *г* $NaNH_2$ кипятят 1 час, добавляют при 30—40° 50 *г* **I**, кипятят 1 час, приливают воду, органич. слой извлекают разб. HCl, подщелачивают содой, и отделяют **IIIа**, выход 67 *г*, т. пл. 105—106° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из **IIб-ж** получают (здесь и далее указано в-во, т. пл. в °C): **IIIб**, 91—92 из циклогексана (**VIII**); **IIIв**, 174—175 (из CH_3OH); **IIIг**, 149—150 (из сп.); **IIIд**, 117 (из водн. CH_3OH); **IIIе**, 146—147 (из водн. CH_3OH) и **IIIж**, 99—100 (из бзл.-петр. эф.). 50 *г* **IIIа** в 200 *г* 70%-ной H_2SO_4 нагревают 3 часа при 140°, р-р разбавляют водой, подщелачи-

вают содой и отделяют **IVa**, выход 45 *г*, т. пл. 114—115° (из **VIII**); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 222—224°. Аналогично **IIIб-ж** превращают в **IVб**, 136—137° (из **VIII**); **IVв**, 166—167 (из CH_3OH); **IVг**, 206—207 (из ацетона-эф.); **IVд**, 211—212; ХГ, 251—252; **IVe**, 212—213 (из C_4H_9OH), ХГ, 204—205 (из ацетона-сп.) и **IVж**, 130 (из бутилацетата); ХГ, дигидрат, 105—110°. 28,5 *г* **Va**, 120 *мл* диметилформамида (**IX**) и 10 *г* $NaNH_2$ нагревают 45 мин. при 140—145°, приливают при 20° 13,6 *г* **VI** в 20 *мл* **IX**, нагревают 4 часа при 140—145°, р-р выливают на лед, продукт извлекают 2 н. HCl, подщелачивают поташом и отделяют **VIIa**, т. пл. 162°; ХГ т. пл. 254—256° (из сп.). 22 *г* **Vб**, 0,2 *л* **IX**, 150 *мл* C_6H_6 и 10 *г* NH_2Na нагревают 30 мин. при 100°, добавляют при 20° 8 *г* **VI** в 20 *мл* C_6H_6, нагревают 2 часа при 130—140°, оставляют на ночь и выделяют **VIIб**, т. пл. 83° (из **VIII**); ХГ, т. пл. 114—116 (из ацетона-CH_3OH). 18,8 *г* 2-аминопиридина, 3,9 *г* $NaNH_2$ и 0,1 *л* C_6H_6 нагревают 30 мин. при 100°, добавляют при 20° 27,3 *г* 8-бромкофеина, кипятят 2 часа, приливают воду, затем 2 н. HCl, водяной слой подщелачивают и получают **Vв**, т. пл. 234—235° (из сп.), который превращают в **VIIв**, т. пл. 209—211° (из сп.); ХГ, т. пл. 259°. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 23048. Д. Витковский

60705. **Исследование тиаминтиола и тиаминдисульфида. VI. Некоторые дополнительные наблюдения каталитической волны тиолов и дисульфидов. Я м а н о у т и** (Studies on Thiamine-thiol and Thiamine-disulfide. VI. J a m a n o u c h i I t s u r o). ビタミン Витамин, Vitamins, 1954, **7**, № 3, 274—277 (японск.)

60706. **Исследования витамина D и родственных соединений. II. Предварительное сообщение о взаимном переходе и возможной *цис-транс*-изомерии превитамина D и тахистерина. К у в у т, В е р л о п, Х а в и н г а** (Studies on vitamin D and related compounds. II. Preliminary communication on the interconversion and the possible *cis/trans* isomerism of previtamin D and tachysterol. K o e v o e t A. L., V e r l o o p A., H a v i n g a E.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 6, 788—792 (англ.)

Найдено, что прекальциферол (**I**) (*цис*-изомер) изомеризуется в тахистерин$_2$ (*транс*-изомер). Р-ры **I** (0,001—2%) в петр. эфире, содержащие малые кол-ва J_2 при нахождении в атмосфере N_2 на рассеянном дневном свете, показали характерную для тахистерина$_2$ кривую поглощения в УФ-спектре. При более низких конц-иях **I** изомеризовался в р-ре полностью через 40 мин. Выделенный из р-ров 3,5-динитротолуиловый эфир тахистерина$_2$ оказался идентичным таковому из синтетич. тахистерина$_2$. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 50904. К. Герцфель

60707. **Радиоактивный тетрациклин. А н д р е, У л ь б е р г** (Radioactive tetracycline. A n d r é T o r s t e n, U l l b e r g S v e n), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 494—495 (англ.)

Описан метод приготовления меченного тритием тетрациклина. H^3-тетрациклин (**I**) с удельной активностью 0,25 *мкюри/мг* был получен каталитич. восстановлением [PtO_2, $N(C_2H_5)_3$ для связывания HCl-к-ты, диоксан, ~ 20°] хлортетрациклина тритием. Использование **I** расширяет возможности биологич. исследований. Е. Клейнер

60708. **Эритромицин. VI. Исследование продуктов распада. С а й г а л, У а й л и, Г е р ц о н, Ф л и н н, К у а р к, У и в е р** (Erythromycin. VI. Degradation studies. S i g a l M a x V., J r, W i l e y P a u l F., G e r z o n K o e r t, F l y n n E d w i n H., Q u a r c k U. C a r o l, W e a v e r O l l i d e n e), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 388—395 (англ.)

Ранее показано, что эритромицин представляет собою бисглюкозид, содержащий два сахара (дезозамин и кладинозу), связанные друг с другом через радикал (R). Путем восстановления и гидролиза эритромицина авторы получили аглюконовую часть молекулы антибиотика, $R(OH)_2$. Хим. изучение этого глюкона показало, что эмпирич. ф-ла $R = C_{21}H_{36}O_6$. Он представляет собой полиоксикетолактон с 21 атомом углерода, который авторы предлагают называть эритронолидом. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 57650. Г. Гаузе

60709. **Эритромицин. VII. Строение кладинозы. У а й л и, У и в е р** (Erythromycin. VII. The structure of cladinose. W i l e y P a u l F., W e a v e r O l l i d e n e), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 808—810 (англ.)

Строение кладинозы $OCH(OH)CH_2C(CH_3)(OCH_3)CH(OH)CHCH_3$ (**I**), содержащей кольца пиранозы, установлено на основании следующих данных. **I** при окислении Br_2 в воде дает γ-лактон кладинониевой к-ты $OCOCH_2C(CH_3)(OCH_3)CHCH(OH)CH_3$ (**II**), который охарактеризован в виде 3,5-динитробензойного эфира **II** (**III**) и ИК-спектром. 5%-ный р-р NaOH при ~ 20° отщепляет молекулу CH_3OH из **II**, при этом образуется ненасыщ. лактон $OCOCH{=}C(CH_3)CHCH(OH)CH_3$ (**IV**), т. кип. 117—130°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4849, строение которого подтверждено ИК- и УФ-спектрами и образованием с гидразином соединения $CH_3CHCH_2CONHN{=}CCH(OH)CH_3$ (**V**), УФ-спектр которого совпадает со спектром 4,5-дигидро-6-метил-3(2H)-пиридазона. При обработке **II** щелочью и затем $NaJO_4$ выделен ацетальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона и β-формилкротоновая к-та (**VI**), строение которой подтверждено ИК-спектром и сопоставлением ее 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 250—251° (разл.; из ацетона), и семикарбазона, т. пл. 217° (разл.; из сп.), с в-вами, полученными встречным синтезом. **I** дает положительную иодоформенную р-цию. К 5,8 ммоля 3,5-динитробензойной к-ты в 6 *мл* сухого пиридина прибавляют 11,6 ммоля *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, охлаждают льдом, прибавляют 5,8 ммоля **II**, через 1 час выливают в 18 *мл* ледяной воды, получают **III**, выход 19%, т. пл. 123—124° (из сп.). 1 *г* **IV**, 4 *мл* CH_3OH и 12 капель NH_2NH_2 кипятят 18 час., упаривают в вакууме досуха, получают **V**, выход 50%, т. пл. 190—192° (из сп.). 6,4 *г* этилового эфира β-оксиметилкротоновой к-ты, 40 *г* специально подготовленного (Attenburrow и др., J. Chem. Soc., 1952, 1094) MnO_2 в 320 *мл* петр. эфира перемешивают 3,5 часа, фильтрат упаривают, остаток растворяют в 30 *мл* $CHCl_3$, фильтрат вновь упаривают. Получают этиловый эфир **VI**, выход 1,5 *г*, т. кип. 51°/2,0 *мм*, $n^{25}D$ 1,4569, который при омылении 6 н. HCl (кипячение 2 часа) дает **VI**. М. Линькова

60710. **Этаноламиновый и сериновый диэфиры ортофосфорной кислоты. Д ж о н с, Л и п к и н** (Serine and ethanolamine diesters of orthophosphoric acid. J o n e s E l m e r E., L i p k i n D a v i d), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2408—2411 (англ.)

Синтезированы О-(2-аминоэтил)-О-(L-2′-амино-2′-карбоксиэтил)-фосфорная к-та (**L-I**), **DL-I**, О,О-*бис*-(L-2-амино-2-карбоксиэтил)-фосфорная к-та (**L-II**), **DL-II**, О,О-*бис*-(2-аминоэтил)-фосфорная кислота (**III**). **I** идентично с в-вом, выделенным ранее (см. РЖХимБх, 1955, 16487) из мышц черепахи, и подобно ему гидролизуется змеиным ядом. N-карбобензоксиэтаноламин (**IV**) получен по методу (Rose W. G., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69. 1384), но при pH 9—10 выход 91%. Для получения исходного бензилового эфира N-карбобензокси-DL-серина (**V**) смесь сухой Ag-соли N-карбобензокси-DL-серина (т. пл.

176,5—176,8°), небольшого избытка бензилхлорида и ацетонитрила кипятят 18 час. выход **V** 68%, т. пл. 74—74,4°. К 0,025 моля $C_6H_5OPOCl_2$ в 50 *мл* $CHCl_3$ при ~0° прибавляют при перемешивании за 1 час 0,025 моля DL-**V** и 0,03 моля хинолина в 25 *мл* $CHCl_3$. Перемешивают еще 1 час без охлаждения, прибавляют при ~20° 0,125 моля абс. пиридина и р-р 0,025 моля **IV** в 25 *мл* $CHCl_3$ (1 час). Смесь перемешивают ~12 час., прибавляют 100 *мл* охлажд. 6 н. H_2SO_4 и хлороформный р-р промывают 6 н. H_2SO_4 водой и 0.5 н. $NaHCO_3$, $CHCl_3$ отгоняют и получают 15,8 *г* смеси эфиров фосфорной к-ты (выход 95%). 15,32 *г* этой смеси в 100 *мл* спирта и 5 *мл* 10 н. $HClO_4$ гидрируют над 3 *г* 50%-ного Pd/C и затем над 1,5 *г* PtO_2. Прибавляют 16,7 *мл* 3 н. NaOH, фильтрат упаривают, экстрагируют эфиром и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 25 *мл* смеси ацетона, CH_3COOH и воды (4 : 4 : 2 по объему) и хроматографируют на порошке целлюлозы. Элюируют 4,5 *л* того же р-рителя. Выход DL-**I** 36%, т. пл. 180—181° (разл., из водн. сп.); в-во хроматографически гомогенно. Последующим промыванием адсорбента 3 *л* воды выделяют 0,84 *г* *DL*-**II**, т. пл. 120—121°. Аналогично из 0,025 моля L-**V** получают смесь эфиров фосфорной к-ты, выход 92%, n_D^{32} 1,5452, $[\alpha]_D^{32}$ — 4,0 (*c* 5,5; абс. сп.). Для удаления в-в, отравляющих катализатор, эту смесь растворяют в $CHCl_3$, промывают 2 раза водой, встряхивают с активированным углем (норит А) и безводн. $MgSO_4$ и фильтрат упаривают. 10,05 *г* очищ. в-ва гидрируют, как описано выше. Полученная при хроматографии, как описано выше, фракция, содержащая L-**I**, вторично подвергнута хроматографированию на порошке целлюлозы. Полученный р-р упаривают досуха, остаток очищают повторным растворением в воде, упариванием, а затем двукратным растворением в формамиде и осаждением абс. спиртом. L-**I** промывают абс. спиртом (3×50 *мл*) и высушивают при 10^{-5} *мм*, выход 21%, т. пл. 139—141° (разл.), $[\alpha]_D^{23,5}$ — 15° (*c* 2,2; вода). Из водн. элюата после повторного хроматографирования выделяют L-**II**, выход 0,41 *г*, т. пл. 125° (разл.), $[\alpha]_D^{23,5}$ — 11,6° (*c* 2,0; вода). К охлажд. смеси 0,05 моля *DL*-**V**, 0,055 моля пиридина и 150 *мл* $CHCl_3$ прибавляют при перемешивании за 1 час р-р 0,025 моля $C_6H_5OPOCl_2$ в 25 *мл* $CHCl_3$. Смесь перемешивают ~ 12 час. при 20°, промывают 6 н. H_2SO_4, водой, 0.5 н. $NaHCO_3$ и упаривают. Получают 19,9 *г* (100%) масла, n_D^{35} 1,5509, которое (16,85 *г*) гидрируют, как описано выше. После прибавления 15 *мл* 3 н. NaOH и удаления катализатора р-р хроматографируют на фильтровальной бумаге ватман № 4 и затем на целлюлозе с вымыванием смесью ацетона, CH_3COOH и воды (4 : 4 : 2). Фракции, содержащие **II**, упаривают досуха, остаток растворяют в воде и фильтрат упаривают, выход DL-**II** 28%, т. пл. 115° (разл.). К охлажд. р-ру 0.06 моля **IV** в 0,066 моля пиридина и 100 *мл* $CHCl_3$ прибавляют при перемешивании по каплям 0,03 моля $C_6H_5OPOCl_2$ в 25 *мл* $CHCl_3$. Затем обрабатывают, как описано выше, получают 13,6 *г* (86%) смеси эфиров фосфорной к-ты, которые гидрируют аналогично ранее описанному. Прибавляют 15 *мл* 3 н. NaOH и отфильтровывают катализатор; при — 20° выпадает **III**, выход 0,28 *г*, т. пл. 233—235° (из водн. сп.). Упариванием фильтрата, растворением осадка в воде и осаждением спиртом выделяют еще 3,49 *г* в-ва, которое при хроматографии на целлюлозе претерпевает частичную перегруппировку. Выделено 0,78 *г* в-ва, т. пл. 234—235°; однако, хроматографией на бумаге показано, что оно неоднородно и состоит из смеси 2 соединений. Приведены значение R_f DL-**I**, L-**I**, DL-**II**, L-**II**, **III** в смесях различных р-рителей и ИК-спектры **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**.
С. Аваева

60711. **Строение инсулина. Сенгер, Смит** (The structure of insulin. Sanger F., Smith L. F.), Endeavour, 1957, **16**, № 61, 48—53 (англ.)
Обзор. Библ. 17 назв. В. Ш.

60712. **Исследование строения протеинов и пептидов. Браунитцер** (Konstitutionsermittlung bei Peptiden und Proteinen. Braunitzer G.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 6, 189—197 (нем.)
Обзор. Библ. 83 назв. В. Ш.

60713. **О связывании Cu^{2+} белками. Вольф, Фаллаб** (Über das Cu^{2+}-Bindungsvermögen von Proteinen. Wolff G. H., Fallab S.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 3, 837—840 (нем.; рез. англ.)

Сравнивается способность желатины (**I**) и диглицилглицина (**II**) к образованию комплексов с Cu^{2+}, измеряемая колориметрич. методом (РЖХимБх, 1957, 8140). **I** прочнее связывает Cu^{2+}, чем одиночная комплексообразующая группа **II**. При гидролизе **I** трипсином кол-во связываемой Cu^{2+} сначала резко падает, затем наблюдается некоторый его рост; это кол-во неодинаково для разных коммерч. сортов **I**. В р-рах альбумина плазмы (3%), фракции-**V** альбумина (2%), сывороточного альбумина быка (0,4%) и γ-глобулина быка (2%) комплексообразования с Cu^{2+} не наблюдается. Пептон *Roche* (0,5%) связывает небольшое кол-во Cu^{2+}. У. Хургин

60714. **Аномальная реакция S-натриевой соли 2-О-дитиоугольного эфира 3 : 4-изопропилиден-β-D-метиларабопиранозида. Фостер, Вульфром** (An anomalous reaction of methyl 3,4-O-isopropyliden-β-D-arabinopyranoside 2-O-(S-sodium dithiocarbonate). Foster A. B., Wolfrom M. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2493—2495 (англ.)

Установлено, что при действии на S-натриевую соль 2-О-дитиоугольного эфира 3,4-изопропилиден-β-D-метиларабопиранозида (**I**) галоидных алкилов C_2H_5J, C_3H_7Br, *изо*-C_3H_7Br, C_4H_9Cl, вместо ожидаемых ксантогеновых эфиров (КЭ) получается *бис*-(3,4-изопропилиден-β-D-метиларабопиранозидо)-2-тионкарбонат (**II**) с выходами 58,4, 30,8, 69.1, 6% соответственно. Ранее (РЖХим, 1957, 37734) было показано, что CH_3J и $(C_6H_5)_3CHCl$ реагируют с **I** нормально. Аномальное направление процесса объясняется малой скоростью превращения **I** в КЭ, причем имеющееся в равновесии с **I** исходное в-во — 2-натриевое производное 3,4-изопропилиден-β-D-метиларабопиранозида реагирует с КЭ, образуя **II**. ROC (→S) SR' + + RONa → ROC (→ S) OR **II** имеет т. пл. 210—211° (из бзл.-гексана), $[\alpha]_D^{25}$ — 254° (*c* 1.3; бзл.). Строение **II** доказано щел. гидролизом, получен 3,4-изопропилиден-β-D-метиларабопиранозид (**III**), охарактеризованный в виде тозильного производного; при восстановительном десульфировании **II** получены **III** и 2.2'-О-метилен-*бис*-(3,4-изопропилиден-β-D-метиларабопиранозид), т. пл. 88—89° (из бзл.), $[\alpha]_D^{25}$ — 159° (*c* 1,3; бзл.). **II** синтезирован также из **III** и тиофосгена в р-ре бензола. При действии на **II** окиси ртути получен *бис*-(3,4-изопропилиден-β-D-метиларабопиранозидо)-2-карбонат. т. пл. 166—167° (из бзл.-гексана), $[\alpha]_D^{25}$ — 267° (*c* 2,0; бзл.); последний получен также из **III** и фосгена в сухом бензоле.
В. Векслер

60715. **Структура нуклеоцидина. I. Уоллер, Патрик, Фулмор, Мейер** (The structure of nucleocidin. I. Waller C. W., Patrick J. B., Fulmor W., Meyer W. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 1011—1012 (англ.)

Нуклеоцидин (**I**), обладающий исключительной *анти*-трипанозомной активностью, является N_9-глюкозидом аденина, в котором оксигруппа сахара связана эфирообразно с сульфаминовой к-той. При гидролизе **I** спирт. р-ром HCl образуется аденин. Спектр погло-

щения I в УФ идентичен со спектром поглощения аденозина; кислотный гидролизат I дает положительную р-цию Фелинга, осадок с фенилгидразином и цветную р-цию с фталатом анилина. При гидролизе I 2 н. HCl, содержащей $BaCl_2$ (100°, 30 мин.), образуется $BaSO_4$. При гидролизе I с помощью дауэкс-50 образуется сульфамовая к-та, которая обнаружена хроматографией на бумаге в системе $C_2H_5OH : NH_4OH : H_2O$ (R_f, 0,34—0,37) I имеет характерное для сульфонамидов значение pK_a 9,3. З. Шабарова

60716. Синтез аденозин-5′-сульфофосфата. Продукт расщепления промежуточного соединения, образующегося при ферментативном синтезе эфиров серной кислоты. Баддили, Бьюкенен, Леттерс (Synthesis of adenosine-5′ sulphatophosphate. A degradation product of an intermediate in the enzymic synthesis of sulphuric esters. Baddiley J., Buchanan J G., Letters R.), J. Chem. Soc., 1957, March 1067—1071 (англ.)

Аденозин-5′-сульфофосфат (I) получен сульфированием аденозин-5′-фосфата (II) пиридинсульфотриоксидом. I идентичен с в-вом, полученным при ферментативном дефосфорилировании аденозин-3′-фосфат-5′-сульфофосфата — промежуточного соединения, образующегося при ферментативном синтезе эфиров H_2SO_4 из АТФ и H_2SO_4. I гидролизуется ферментами яда гремучей змеи до аденозина (III), H_3PO_4 и H_2SO_4. 400 *мг* пиридинсульфотриоксида (т. пл. 172°) прибавляют при перемешивании к р-ру 200 *мг* II и 350 *мг* $NaHCO_3$ в 5 *мл* H_2O при 40—50°, через 15 мин. р-р охлаждают, разбавляют до 250 *мл*, добавляют 2 н. HCOOH до pH 5,5, встряхивают ~12 час. с 10 *г* угля норит-А, промытого предварительно 2 н. HCOOH (200 *мл*), спирт. р-ром NH_4OH [100 *мл* H_2O, 96 *мл* C_2H_5OH, 4 *мл* NH_4OH (*d* 0,88)] и H_2O (600 *мл*); уголь отфильтровывают и промывают водой (400 *мл*). Нуклеотид элюируют с угля спирт. р-ром NH_4OH той же конц-ии (200 *мл*) и упаривают в вакууме до 4 *мл*. I выделяют с помощью хроматографии на бумаге (R_f 0,32) в системе изомасляная к-та: 0,5 н. NH_4OH (5 : 3) или пропанол: NH_3 (*d* 0,88): вода (6 : 3 : 1) (R_f 0,63), выход I, рассчитанный по оптич. активности 18,1%. Для выделения I (из 200 *мг* II и 200 *мг* пиридинсульфотриоксида; 30 мин.) р-р разбавляют водой (1 *л*), пропускают через дауэкс-2 (формиатная форма; 10 × 3 *см*), колонку промывают водой (300 *мл*), I элюируют р-ром формиата аммония (pH 5) (3 *л*), постепенно повышая его конц-ию до 2 *м*. Последние 600 *мл* элюата встряхивают ~ 12 час. с углем норит-А (3 *г*). Уголь отфильтровывают и промывают водой (300 *мл*), I элюируют 50%-ным C_2H_5OH, содержащим 2% NH_4OH. Элюат упаривают до 10 *мл*, пропускают через дауэкс-50 (литиевая форма; 2 × 1 *мл*); колонку промывают водой, элюат и промывные воды высушивают вымораживанием, остаток растворяют в 2 *мл* H_2O и добавляют 20 *мл* C_2H_5OH. Выход литиевой соли I 11,6 *мг*; $\lambda_{макс}$ 259 *мμ* (ε 15 200), λ мин. 227 *мμ* (ε 2620) при pH 7—8. I идентичен с природным аденозин-5′-сульфофосфатом (хроматография, на бумаге, электрофорез). Раствор Li-соли I (0,1 *мг*) и 1 *мг* яда гремучей змеи в 0,1 *мл* глициново-аммиачного буфера (pH 9) оставляют при 37° на ночь; при хроматографировании на бумаге (изомасляная к-та: 0,5 н. NH_4OH) обнаружены III, H_3PO_4 и H_2SO_4; H_2SO_4 определяют обрабатывая хроматограмму р-ром $BaCl_2$ (60 *мг* в 250 *мл* H_2O) с последующей немедленной обработкой р-ром родизоновой к-ты (5 *мг* в 20 *мл*) по появлению белого пятна на розовом фоне. Для I и II приводятся *R* в различных системах и электрофоретич. константы. З. Шабарова

60717. Синтез органических фосфатов и полифосфатов. Клоссе (Synthese von organischen Phosphaten und Polyphosphaten. Closse Annemarie), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 5, 141—144 (нем.)

Обзор. Библ. 70 назв.

60718. Сложность смеси высших жирных кислот липидов бациллы туберкулеза. Кейсон, Фонкен (Complexity of the mixture of the higher fatty acids from the lipides of the tubercle bacillus. Cason James, Fonken Gerhard J.), J. Biol. Chem. 1956, 220, № 1, 391—405 (англ.)

В состав жирных к-т липидов бацилл туберкулеза, помимо главного компонента C_{27}-фтиеновой к-ты (2-метил-4,x-диалкил-2-тетракозеновой к-ты), входят еще 12 жирных к-т. Фракции, полученные дробной перегонкой метиловых эфиров жирных к-т, омыляли и к-ты подвергали частичной этерификации в 0,2 н. H_2SO_4 в абс. спирте при 23°—25° в течение 14 час. В исследованном материале содержится, по крайней мере, 6α-алкил-α,β-ненасыщ. (фтиеновых) к-т (I); 65%-ный концентрат C_{25}-I: $[\alpha]^{20}D$ +7,8; ε 381; C—CH_3-группы по Куну — Роту (КР); 3,07 моля CH_3COOH, полосы поглощения в ИК-спектре 10,06; 12,50; 13,28; 15,0 μ; 80%-ный концентрат C_{26}-I: $[\alpha]^{20}D$ +12,4; ε 403, КР 2,90; а также чистая C_{27}-I: $[\alpha]^{20}D$ +8,7°; ε 407, ИК-спектр: 10,05; 12,5; 13,25; 14,9 μ. Эти к-ты отличаются лишь своим мол. весом. 90%-ный концентрат C_{29}-I: $[\alpha]^{20}D$ +14,4°; ε 440, КР 3,44, ИК-спектр: 10,05; 12,48; 13,25; 14,9 μ; следовательно, эта к-та имеет на 1 заместитель в цепи больше, чем C_{27}-I. Указывается на наличие еще одной *d*-I и двух *l*-I к-т. Липиды содержат 3 к-ты, у которых двойная связь не сопряжена с —COOH-группой, $[\alpha]^{20}D$ = —0,8° +2,1° и —4,9°. Насыщ. к-т имеется, по крайней мере, 4: левовращающая, неэтерифицируемая к-та; $[\alpha]^{20}D$ —0,8°, ИК-полос нет; 80%-ный концентрат C_{30}-насыщ. к-ты $[\alpha]^{20}D$ +2,4°; ε 456, ИК-спектра нет; высококипящая насыщ. к-та с $[\alpha]^{20}D$ —4,9°; ε 508, а также чистый препарат насыщ. *l*-к-ты, $C_{31}H_{62}O_2$, обнаруживающей полиморфизм (т. пл. 19—21° и 28—29,5°), $[\alpha]^{25}D$ —7,8°±0,1° (хлф.); ε 475, КР 3,21. Для этой к-ты предложено название «C_{31}-микозановая к-та». К-та содержит 3 конечных CH_3-группы. Невозможность этерификации указывает, что или в положениях 2 и 3 имеется по CH_3-группе, или имеется одна большая группировка в одном из этих положений. А. Верещагин

60719. Химическое исследование *Mundulea suberosa* Benth. Часть I. Выделение и характеристика активного начала из коры корней. Датта (Chemical investigation of *Mundulea suberosa* Benth. Part I. Isolation and characterisation of the active principle from the root bark. Dutta Narendra Lal), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 10, 716—720 (англ.)

Из коры корней *Mundulea suberosa* Benth. экстракцией эфиром с последующим хроматографированием на Al_2O_3 получены: мунетон $C_{21}H_{18}O_4$ (I), выход 0,3%, т. пл. 192—193° (из хлф.-сп); в-во $C_{20}H_{18}O_6$, выход 0,001%, т. пл. 216—217°, и в-во $C_{15}H_{28}O$, выход 0,002% (оба — из этилацетата). I содержит CH_3O, не ацетилируется; оксим, т. пл. 205—210° (из сп.); дибромид, т. пл. 207° (разл., из сп.). При гидролизе I спирт. р-ром

КОН отщепляется НСООН и образуется мунетол, $C_{20}H_{20}O_4$, т. пл. 128° (из сп.); оксим т. пл. 224° (разл., из CH_3OH); метиловый эфир, т. пл. 139° (из сп.); ацетат, т. пл. 227° (из CH_3OH). I является производным изофлавона. Отмечена высокая токсичность I к рыбам.
Г. Лазурьевский

60720. Антиокислительная активность α- и β-глицерофосфорных кислот. Уракамн, Какутани, Окура (Antioxygenic activity of α- and β-glycerophosphoric acids. Urakami Chieko, Kakutani Yoshiko, Okura Hirotomo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 8, 921—924 (англ.)

Изучено влияние H_3PO_4 α- и β-глицерофосфорных к-т (I) в конц-ии 0,1% на скорость окисления олеиновой к-ты воздухом при 50° до достижения конц-ии перекисей 10 *мМ* на 100 *г*. Антиокислительная активность H_3PO_4 и α-I одинакова; β-I неактивна. В процессе окисления происходит связывание α-I и особенно β-I.
А. Лютенберг

60721. Вещества видов *Heliopsis*. V. Гелиопсин, второй инсектицидный амид из корней *H. helianthoides* var. *scabra*. Джейкобсон (Constituents of *Heliopsis* species. V. Heliopsin, a second insecticidal amide from the roots of *H. helianthoides*. var. *scabra*. Jacobson Martin), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 356—358 (англ.)

Из петролейно-эфирного экстракта корней *H. helianthoides* var. *scabra* (см. сообщение IV, РЖХим, 1957, 37807). Извлекают CH_3NO_2 гелиопсин, $C_{22}H_{33}NO$ (I), масло, выход 0,06% (после очистки хроматографированием из бзл. на Al_2O_3), нестоек, т. кип. 198—200/0,08 *мм* (разл.). Аналогично скабрину, I является сильным сиалагогом (парализует язык и губы); ядовит для домашних мух как пиретрины. I является N-*изо*-бутиламидом октадекагексаен-2,4,8,10,12,16- (или 2,4,8,12,14,-16)-овой к-ты; изолированная двойная связь, имеет, по-видимому, *цис*, а 2,4-диеновая система — *транс*, *транс*-конфигурацию. Свободная к-та нестойка. Приведены данные УФ и ИК-спектров I.
Г. Челпанова

60722. Выделение и химическое строение дарутозида, горького начала из *Siegesbeckia orientalis*. Пюдль, Диара, Ледерер (Sur l'isolement et la constitution chimique du darutoside, principe amer de *Siegesbeckia orientalis*. Pudles Julio, Diara Anne, Lederer Edgar), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 4, 472—475 (франц.)

Из растений *S. orientalis* L. с Мадагаскара спиртом извлечен β-D-глюкозид «дарутозид» (I), $C_{26}H_{44}O_8 \cdot C_2H_5OH$, т. пл. 248—250° (из абс. сп.); $C_{26}H_{44}O_8 \cdot H_2O$, т. пл. 230° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]D$ —37°; гексаацетат (II), т. пл. 91—93°, $[\alpha]D$ —37°. Действием C_6H_5COOOH (III) на II получен эпоксид $C_{38}H_{56}O_{15}$, т. пл. 118—120°, $[\alpha]D$ —28°. При гидролизе I эмульсином или элатеразой образуются глюкоза и дарутигенол (IV), $C_{20}H_{34}O_3$, т. пл. 168—170° (из сп.), $[\alpha]D$ —11°. В кислой среде IV превращается в смесь двух *изо*-IV, т. пл. 155°, $[\alpha]D$ —64° и т. пл. 183°, $[\alpha]D$ + 15°. Триацетат *изо*-IVa, т. пл. 120°, $[\alpha]D$ —80°, действием III превращен в эпоксид $C_{26}H_{40}O_7$, т. пл. 110°. При окислении $NaVO_4$ из IV образуются НСНО и в-во $C_{19}H_{30}O_2$, т. пл. 115°; семикарбазон, т. пл. 235°. Дегидрирование IV Se и Pd/C приводит к пимантрену. IV является трициклич. дитерпеном с двойной связью, содержит 3 ОН-группы в том числе 1,2-гликольную группировку. Приведены кривые и данные ИК-спектров I и IV. Т-ры плавления исправлены. $[\alpha]D$ определены в спирте.
А. Лютенберг

60723. Исследование компонентов *Aristolochia debilis*. Часть I. Кариёнэ, Найто (ウマノスズクサ成分の研究・第 1 報・劉米達夫，内藤俊一），薬學雑誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 12, 1511—1514 (японск.; рез. англ.)

Из корней растения бензолом экстрагируют аристолохию желтую (I), $C_{15}H_{24}O_6$, выход 0,0005%, т. пл. 268° (разл.). Маточный р-р от I фракционируют, быстро охлаждают и выделяют аристолон (II), $C_{15}H_{24}O$, выход 0,05%, т. кип. 140—175°/4 *мм*, 170—190°/8 *мм*, т. пл. 101° (из петр. эфира), $[\alpha]^{12}D$ —339,4°; оксим. т. пл. 144—146°; семикарбазон, т. пл. 226°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 170—171°. 20 *г* II нагревают с 80 *г* 98%-ной H_2SO_4 (105—110°, 50 мин.), охлаждают, выливают в ледяную воду, маслянистый слой перегоняют с паром и дистиллат экстрагируют эфиром. Экстракт пропускают через Al_2O_3, получают изоаристолон (III), светло-желтая жидкость, т. кип. 120—122°/5 *мм*. К 2 *г* $LiAlH_4$ в 250 *мл* эфира добавляют по каплям р-р 4 *г* III в эфире. Через 12 час. выделяют продукт р-ции, нагревают его с 4 *г* Se (280°, 5 час.; 300—310°, 13 час.; 320—325°, 10 час.), охлаждают, экстрагируют и отгоняют аристолин (IV), выход 0,6 *г*, т. кип. 220—240°; пикрат, $C_{21}H_{21}O_7N_3$, т. пл. 134—135,5°. При озонировании II выделен ацетон (в виде динитрофенилгидразона). 10 *г* II в 20 *мл* C_6H_6 и 2 *г* $NaNH_2$ нагревают (100°, 4 час.), охлаждают, добавляют воду. Амид омыляют 4 *г* КОН в 50 *мл* спирта 5 час.; спирт удаляют, остаток экстрагируют эфиром. Водн. слой подкисляют HCl получают аристолоновую к-ту, т. пл. 62—63° (из петр. эф.). Авторы считают, что строение II аналогично строению IV, добавочная CH_3-группа находится у $C_{(2)}$, $C_{(3)}$ или $C_{(8)}$. Приведена кривая ИК-спектра II.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 15, 10684.
K. Kitsuta

60724. Изучение продуктов обмена веществ *Penicillium islandicum* Sopp. IV. Ямамото, Ямамото, Канатомо, Танимити, Кикуи (イスランジア黄變米菌の產生物質に關する研究・第4報・山本讓,山本丈夫,金友昭一，谷道喜義，菊井弘司），薬學雑誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 6, 670—673 (японск.; рез. англ.)

Изучалась структура токсич. в-ва (I), т. пл. 273° (с разл.), образуемого штаммом D *Penicillium islandicum* Sopp. Предполагается, что I, названный лютеоскирином, имеет структуру, близкую структуре флавоскирина и ругулосина ($C_{15}H_{12}O_5$ и $C_{30}H_{22}O_{10}$). Наиболее вероятная структурная ф-ла (Ia). Сообщение III см. РЖХимБх, 1957, 1479.
Л. Хаскин

60725. Исследование окисления флоридзина. II. Строение оксифлоридзина-1 (1,3,4,5-тетраоксибензолглюкозида-5). Нейман, Леонгр, Лаволле (Recherches sur l'oxydation du phloridzoside. II. Nature de l'oxyphloridzoside-1: glucoside-5 du tétrahydroxy-1,3,4,5 benzène. Neumann Joseph, Lehongre Geneviève, Lavollay Jean), Bull. Soc. chim. biol., 1956, **38**, № 4, 743—749 (франц.; рез. англ., нем.)

При действии H_2O_2 на флоридзин в щел. р-ре в отсутствие воздуха образуются (выход 80%) флоретиновая к-та и оксифлоридзин-1 (I), т. разл. 185°; аце-

тат, т. пл. 161°. I является 5-глюкозидом 1,3,4,5-тетраоксибензола. Сообщение I см. РЖХимБх, 1956, 13336.

А. Травин

См. также: Углеводы и родств. соед. 19658Бх, 19726Бх, 61822. Терпены 60446. Стероиды 19945Бх, 20286Бх, 60452, 61827, 61879, 61888. Алкалоиды 60436, 60437, 60921, 60924, 61823, 61824, 61852. Антибиотики 20065Бх, 20067Бх, 20068Бх, 60904, 61828, 61891. Аминокислоты и белки 60322, 60336, 19653Бх, 19724Бх, 19726Бх, 19727Бх, 19746Бх, 19747Бх, 61848

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Г. С. Колесников, Ю. С. Липатов*

60726. **Радиоактивные излучения и высокомолекулярные вещества. Об искусственном волокне. Инагаки** (放射線と高分子. とくに合成纖維を中心として. 稲垣寛), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 12, 13—18 (японск.)

60727. **Высокомолекулярные вещества в век атомной энергии. I. II. Томонари** (原子力時代の高分子. I, II. 友成九十九), 高分子, Кобунси, 1957, 6, № 58, 27—33; № 59, 68—72 (японск.)

60728. **Статистическая механика разбавленных растворов высокомолекулярных соединений. 1. О выпрямлении молекул в растворе. Ямакава** (高分子稀薄溶液の統計力學. I. 溶液中の高分子の擴りについて. 山川裕巳), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 96, 93—107 (японск.)

60729. **Статистическая механика разбавленных растворов высокомолекулярных соединений. 3. Ямакава. 4. О квадрате среднего расстояния между центром и периферийной частью цепи. Ямакава, Курата. 5. Сравнение и обобщение теории и эксперимента. Курата, Ямакава** (高分子稀薄溶液の統計力學. III. 山川裕巳. IV. 鎖の重心—segment 間の自乗平均距離について. 山川裕巳, 倉田道夫. V. 理論と實驗との比較及び総括. 倉田道夫, 山川裕巳), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 98, 175—196; № 99, 62—75; № 101, 88—104 (японск.)

60730. **Теория растворов высокомолекулярных веществ. Имото, Оцу** (高分子溶液論. 井本稔, 大津隆行), 化學, Кагаку, Chem. (Japan), 1956, **11**, № 1, 14—19 (японск.)

Обзор за 1955 г.

Л. Ф.

60731. **Натуральные волокна. Цудзива. Мори** (天然纖維. 辻和一郎, 森昇), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **12**, № 1, 14—19 (японск.)

Обзор за 1955 г.

Л. Ф.

60732. **Равновесие ассоциации групп в изолированном полимерном клубке. Моравец** (Group association equilibria in isolated polymer coils. Morawetz Herbert), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 247—258. Discuss., 258 (англ.; рез. нем., франц.)

Показано, что при наличии в полимерной цепи групп, способных к образованию ассоциатов, равновесие ассоциации за счет внутримолекулярных взаимодействий в разб. р-рах определяется конц-ией групп в набухшем полимерном клубке и не зависит от их общей конц-ии в р-ре. Рассмотрен случай бинарной ассоциации в незаряженном клубке; предполагая, что группы равномерно расположены вдоль цепи и что вероятность их ассоциации определяется конфигурацией цепи в р-ре, автор получает ур-ние для эффективной конц-ии ассоциированных групп в набухшем клубке $C_{эф} = 1{,}15\ z^{3/2} f(z)/M[\eta]$ (z — число групп в цепи, $f(z)$ — функция z). По ур-нию можно вычислить степень диссоциации димеров, зная константу димеризации подходящего низкомолекулярного монофункционального аналога. Использована также другая модель, учитывающая только вероятность образования больших циклич. структур. Развитая теория согласуется с эксперим. данными по степени ассоциации карбоксильных групп в разб. р-рах сополимера стирола и метакриловой к-ты, полученными ранее (РЖХим, 1957, 4603). Рассмотрен также случай ассоциации m-валентного катиона с поликарбоксильной к-той; при этом предполагается, что соли образуются в пределах одной цепи. Теоретич. рассмотрение этого случая требует учета электростатич. свободной энергии образующегося комплекса. Такая ассоциация рассмотрена на примере связывания меди (2+) полиметакриловой к-той и поли-N,ε-метакриллизином.

Ю. Липатов

60733. **Взаимодействие производных целлюлозы с растворителями. Мур, Эпштейн, Браун, Тидсуэлл** (Cellulose derivative-solvent interaction. Moore W. R., Epstein J. A., Brown A. M., Tidswell B. M.), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 23—46 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследованы осмотич. давление, вязкость и расслоение при добавлении осадителя разб. р-ров нитроцеллюлозы (I), ацетатцеллюлозы (II) и этилцеллюлозы (III), сходных по мол. весу (50 000—90 000) и степени замещения (2,5 замещенные OH-группы на глюкозный остаток), в 22 различных р-рителях. Вычисленные из данных осмотич. давления значения параметра Хаггинса μ в случае I меньше, чем в случае II и III, а в гомологич. рядах кетонов и ацетатов значения μ для I и III проходят через минимум в каждом ряду. Авторы рассматривают значения μ, складывающиеся из энтропийной (μ_s) и энтальпийной (μ_h) составляющих, причем последняя включает в себя экзотермич. слагающую, обусловленную сольватацией, и эндотермическую обусловленную смешением сольватированного полимера с р-рителем. В первой стадии растворения μ_s невелика и μ_h определяется целиком экзотермич. слагающей; по мере увеличения конц-ии р-рителя эндотермическая слагающая становится определяющей, при этом возрастает μ, что и обусловливает увеличение μ. В гомологич. рядах р-рителей μ_s и экзотермич. слагающая μ_h изменяются очень мало и значения μ обусловлены почти исключительно изменением эндотермич. слагающей μ_h. Рассмотрена связь между μ и объемом р-рителя, необходимым для начала расслоения системы V_h. Вычислены и сравнены между собой параметры растворимости по Гильдебранду δ в момент расслоения и показано, что в случае II и III они изменяются незначительно в зависимости от природы р-рителя, в случае I наблюдается заметное изменение δ при изменении р-рителя. Обсуждение данных по вязкости р-ров I, II и III показывает, что при известных допущениях величина $[\eta]$ и начальный наклон кривых $\eta_{уд}/C - C$ наряду с V_h могут служить мерой силы р-рителя.

Н. Платэ

60734. **Температурная зависимость светорассеяния и характеристической вязкости для связанных водородной связью полимеров. Зильберберг, Элиассаф, Качальский** (Temperature-dependence

of light scattering and intrinsic viscosity of hydrogen bonding polymers. Silberberg A., Eliassaf J., Katchalsky A.), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 259—282. Discuss., 282—284 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследованы температурная зависимость светорассеяния (под углом 90°) и характеристич. вязкости разб. водн. р-ров полиметакриловой к-ты (**I**), полиметакриламида (**II**), полиакридовой к-ты (**III**) и полиакриламида (**IV**). Значение Kc/R_{90} (K — константа, R_{90} — релеевское отношение) при нулевой конц-ии c не зависит от т-ры, но наклон зависимости Kc/R_{90} от c, B и характеристич. вязкость [η] линейно изменяются с обратной т-рой, причем для **I** B и [η] падают с ростом т-ры, а для **II**—**IV**— возрастают. Показано, что величина B является мерой взаимодействия между звеньями полимера в р-ре; из температурной зависимости B можно вычислить изменение энтропии и теплосодержания при растворении. Связь между B и [η] исследована на основании теории Флори — Фокса — Кригбаума; показана применимость теории к исследованным полимерам. Вычисление длины сегмента показывает, что в случае **I** и **II** эта величина составляет примерно половину значения для **III** и **IV** в сравнимых условиях. Это противоречит повышению жесткости цепи за счет наличия там метильной группы и объясняется авторами образованием внутримолекулярных водородных связей в случае **I** и **II**, имеющим место в пределах небольшого участка цепи и приводящим к возникновению кольца внутри цепи; линейность цепи при этом не изменяется, хотя несколько уменьшается ее длина. Ю. Липатов

60735. **Молекулярный вес полимеров. Цянь Жэнь-юань** (高聚物的分子量•錢人元), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 5, 257—265 (кит.)

60736. **Расчет молекулярного веса и размеров полимерных молекул на основе данных по вязкости. Чинаи** (Calculation of molecular weight and dimensions of polymers from viscosity interaction parameter. Chinai Suresh N.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 2, 303—304 (англ.)

Предложено ур-ние для грубой оценки мол. веса гибких линейных полимеров, исходя из вязкости их р-ров в хороших р-рителях: $\eta_{уд}/c = [\eta] + M[\eta]c/\Omega$, где [η] — характеристич. вязкость, а Ω — эмпирич. константа ($\Omega = 1{,}23 \cdot 10^6$ *г²/дл моль*). Н. Платэ

60737. **Зависимость между молекулярным весом и вязкостью высокомолекулярных соединений. Кобаяси, Икэда** (高分子粘度の(分子量)3.4則.小林理研, 泄田勇一), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, 1956, **11**, № 8, 295—296 (японск.)

60738. **Определение молекулярного веса серицина шелка осмотическим методом. Алимов А. А.**, Сб. научно-исслед. работ Ташкентск. текстильн. ин-т, 1956, вып. 3, 26—30

Результаты определения: 92 168 (в воде). Н. Платэ

60739. **Рациональная мера дисперсности полимергомологических соединений. Хультин** (A rational measure for the heterogeneity of polymeric homologous substances. Hultin Eskil), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 103—113 (англ.; рез. франц., нем.)

С целью нахождения рациональной меры дисперсности макромолекул фактич. распределение молекул сравнивается с таким теоретическим, когда бесконечно длинная полимерная цепь деполимеризуется, образуя соединения того же средневесового мол. веса, что и фактич. макромолекулы, причем разрыв всех связей между основными молекулами равновероятен. Полученная кривая распределения имеет несимметричный вид и отличается от таковой, предложенной Ленсингом и Кремером (Lansing W. D., Kraemer E. A., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 1369) для определения дисперсности. Автором выведено и предложено следующее выражение: $\text{dist}P = 2 + \lg(R-1) - \lg(R-1)_{P=0{,}5}$ где dist P — логарифм степени полимеризации в теоретич. распределении, выраженный в процентах средней степени полимеризации, R — степень полимеризации, P — вес.% фракции с данной R. Для фракционированных образцов мерой дисперсности является величина, обратная наклону прямой, выражающей зависимость dist P от логарифма мол. веса фракцией (для перевода кривой распределения в прямую линию приведены рассчитанные по ф-ле значения dis P для различных P). Н. Платэ

60740. **О фракционировании полиэтилена, полученного при высоком давлении. Назини, Мусса** (Über einige Fraktionierungen von Hochdruckpolyäthylenen. Nasini A., Mussa C.), Makromolek. Chem., 1957, **22**, № 1-2, 59—80 (нем.; рез. англ.)

Фракционирование проведено методом установления равновесия между р-ром и выпавшим гелем и методом осаждения под действием полиоксиэтиленгликоля, при котором полимер распределяется между двумя несмешиваемыми жидкими фазами. Второй метод, в отличие от первого, оказался применим не только к низкомолекулярным образцам, но к высокомолекулярным образцам с [η] = 1,27. Фракционирование методом осаждения показало большую полидисперсность образцов, которая возрастает с увеличением среднего мол. веса образца. Характерной особенностью полученных распределений является наличие «хвоста» в высокомолекулярной области, что объясняется наличием разветвлений, вызванных р-циями передачи цепи через «мертвый» полимер. Постоянная Хаггинса k' возрастает с увеличением мол. веса фракций. М. М.

60741. **Раствор этилендиаминового комплекса двухвалентной меди и медноаммиачный раствор как растворители для молекулярного фракционирования целлюлозы. Сихтола, Кайла, Лааманен** (Cupriethylenediamine and cuprammonium hydroxide as solvents in molecular fractionation of cellulose. Sihtola Hannes, Kaila Ermo, Laamanen Lauri), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 104, 809—824 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследовано фракционирование целлюлозы с использованием в качестве р-рителей р-ра этилендиаминового комплекса Cu (2+) (**I**) и медноаммиачного р-ра (**II**). Показано, что истинное фракционирование, основанное на различной растворимости в р-рах **I** и **II** с разным содержанием Cu невозможно, так как растворимость не зависит от содержания Cu в р-ре. Однако существует связь между избыточным содержанием Cu (при учете того, что при растворении образуется комплекс, связывающий 2 глюкозных остатка с двумя атомами Cu), растворимостью и характеристич. вязкостью нерастворимой части. Осаждение целлюлозы из р-ра в **I** при прибавлении к-т не дает разделения по длинам цепей; такое фракционирование имеет место при применении в качестве осадителей органич. жидкостей; из них лучшим осадителем является пропанол. Фракционирование может быть проведено также путем повышения т-ры р-ра целлюлозы в смеси **I** и пропанола. Применение **I** и **II** в качестве р-рителей для фракционирования не желательно, так как в р-рах происходит деполимеризация целлюлозы. Ю. Липатов

60742. **Нормальный эффект напряжения в растворах полимеров. III. Нормальный эффект напряжения и структурная вязкость. Котака, Курата. IV. Теория сеткообразования при нормальном эффекте напряжения. Ямамото, Котака, Курата** (高分子溶液の Normal Stress Effect (ワイセンベルグ効果)。III.構造粘性と Normal Stresì Effectの關係について. 小高忠男, 倉田道夫。IV. Normal Stress Effectの網目理論。山本三三三, 小高忠男, 倉田道夫), 物性論研究,

Буссэйрон кэнкю, 1956, № 101, 69—74; 75—87 (японск.; рез. англ.)

III. Исследована зависимость скорости сдвига λ при нормальном напряжении ΔP_Z от структурной вязкости [η] в р-рах натрийкарбоксиметилцеллюлозы с добавками небольших кол-в NaOH. Абс. величины ΔP_Z уменьшаются при падении [η] и $d \ln \Delta P_Z / d \ln \lambda$ линейно изменяется с $d \ln [\eta] / d \ln \lambda$; $d \ln \Delta P_Z / d \ln \lambda$, определенная из последней зависимости при экстраполяции $d \ln [\eta] / d \ln \lambda$ до нуля, в 1,2 раза меньше, чем рассчитанная теоретически (теоретич. величина равна 2).

IV. Для объяснения установленной зависимости между эффектом нормального напряжения (эффект Вейссенберга) и структурной вязкостью в области сравнительно высоких скоростей сдвига предложена теория, основанная на квазисетчатой модели конц. р-ров полимеров. Сделаны следующие упрощающие допущения: 1) принята регулярная сетка, 2) отклонение от гауссовой цепи в некоторой степени пропорционально длине цепи, 3) коэф. разрыва цепи зависит от степени ее удлинения. Обсуждена зависимость скорости сдвига от кажущегося модуля сдвига и от среднего времени релаксации системы. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 30861. Резюме авторов

60743. Обратимая тепловая коагуляция некоторых водорастворимых сополимеров аминокислот. Ногути, Хаякава, Эбата (Reversible heat coagulation of some water-soluble amino acid copolymers. Noguchi Junzo, Hayakawa Tadao, Ebata Mituo), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 104, 843—849 (англ.; рез. нем., франц.)

Приготовлен поли-ε-аминокаприл-DL-аланин [— NH-$(CH_2)_5$ COHNCH (CH_3) CO —$]_n$ путем полимеризации N-карботиофенил-ε-аминокаприл-DL-аланина. Полученный сополимер осаждается из водн. р-ра при нагревании до 40—60° и вновь обратимо переходит в р-р при охлаждении. Явление тепловой коагуляции зависит от pH среды, конц-ии растворенного в-ва и мол. веса и не зависит от ионной силы р-ра и наличия денатурирующих агентов типа мочевины Явление исследовано по изменению мутности р-ров в зависимости от т-ры. Была исследована способность к тепловой коагуляции в водн. р-рах сополимеров H — [— HN $(CH_2)_m$ COHNCH (CH_3)-CO —$]_n$ OH (**I**) и H — [— HN $(CH_2)_m$ CO —$]_n$ OH (**II**) с $m = 1, 2, 3, 4, 5$. Ни один из исследованных полимеров, кроме поли-ε-аминокаприл-DL-аланина (**I**, $m = 5$), не показывает тепловой коагуляции. Полимеры группы **I** легче растворяются в воде, чем группы **II**. Водн. р-ры **I** с $m = 1$ и **I** $m = 3$ и **II** с $m = 1$ показывают положительную биуретову р-цию. Было найдено, что в ряду сополимеров α-аминокислот с ε-аминокапроновой к-той обратимую тепловую коагуляцию показывают только сополимеры, содержащие L-пролин или α-аминоизомасляную к-ту; коагуляция не имеет места в сополимерах, содержащих глицин, L-лейцин и L-фенилаланин.

Ю. Липатов

60744. Скорость растворения полистирола. Иберрейтер, Асмуссен (Velocity of dissolution of polystyrene. Ueberreiter K., Asmussen F.), J. Polymer. Sci., 1957, **23**, № 103, 75—81. Discuss. 81 (англ.; рез. франц., нем.)

По изменению показателя преломления изучена скорость растворения в амилацетате 6 фракций полистирола (**I**) мол. веса (*M*) 1225—235 000 при разных т-рах. Допуская, что адгезионный слой на поверхности твердого **I** в р-рителе состоит из мол. клубков, диаметр которых может быть рассчитан по теории Флори, авторы получили хорошее совпадение значений a([η] = kM^a), полученных из данных по растворимости и вискозиметрии. Увеличение скорости растворения с т-рой связано с диффузией молекул р-рителя в полимер; скорость растворения v описывается ур-нием: $v = v_1 (\exp\{-E/RT\} M^A)$, где E — энергия диффузии, равная 2,13 *ккал/моль*; A — экспонента Флори, равная $1 + a/3$. Это выражение может служить для определения *M* образцов, особенно в области *M* 5000—40 000, т. е. там, где другие методы малочувствительны. Показано, что v уменьшается с увеличением *M* и различна для образцов ниже и выше т-ры стеклования **I**. Н. Платэ

60745. Кристаллические полимеры. Фурукава (結晶性のポリマー・古川淳二)，材料試驗，Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater, 1956, **5**, № 29, 142 (японск.)

60746. О фазовом состоянии целлюлозы в ориентированных волокнах. Михайлов Н. В., Файнберг Э. З., Научно-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1957, вып. 3, 51—55

См. РЖХим, 1957, 19418.

60747. Оценка кристалличности волокон из поливинилового спирта с помощью рентгеноспектрографии со счетчиком Гейгера. I. Приготовление образцов с различной степенью кристалличности, но с одинаковой ориентацией кристаллических областей. II. Вычисление степени кристалличности из кривых интенсивности. III. Влияние формализации на кристалличность волокон поливинилового спирта. Сакурада, Нукусина, Мори (線計数管によるポリビニルアルコール纖維の結晶化度の測定・第1報・結晶化度を異にし，結晶部分の排列度を等しくする試料の作成・第2報・干渉強度曲線より結晶化度の算出・第3報・ホルマール化による結晶化度の變化の有無について・櫻田一郎，溫品恭彥，森昇），高分子化學，Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1955, **12**, № 123, 302—306; 307—310; 311—314 (японск.)

I. Для измерения интерференции рентгеновских лучей от волокон и пленок сконструирован рентгеновский спектрограф со счетчиком Гейгера. Исследованы 8 образцов волокон из поливинилового спирта, высушенных и обработанных при 80—225° в течение 100—300 сек. Из анализа кривых интенсивности сделан вывод, что они имеют различную степень кристалличности, но одну и ту же степень ориентации кристаллич. областей.

II. Описан метод вычисления степени кристалличности волокон поливинилового спирта из кривых интенсивности вдоль экватора и меридиана. Найдено, что из образцов, исследованных в части I, миним. степень кристалличности 0,34 имеют образцы, приготовленные естеств. сушкой. Образцы, выдержанные в течение 100 сек. при 225°, имеют степень кристалличности 0,68.

III. Найдено, что формализация волокон поливинилового спирта, прошедших термообработку, не влияет на их кристалличность.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 1, 756. Eiichi Wada

60748. Переходы в стеклообразное состояние полихлортрифторэтилена, поливинилиденфторида и их сополимеров. Манделкерн, Мартин, Куинн (Glassy state transitions of poly-(chlorotrifluoroethylene), poly-(vinylidene fluoride), and their copolymers. Mandelkern L., Martin G. M., Quinn F. A., Jr), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, **58**, № 3, 137—143 (англ.)

Используя дилатометрич. и интерферометрич. методы по зависимости объема и длины от т-ры, авторы определили т-ры стеклования T_c полихлортрифторэтилена (**I**), поливинилиденфторида (**II**) и сополимеров соответствующих мономеров. Для устранения влияния кристалличности образцы **I** были закалены и являлись аморфными. Для **I** и **II** T_c равна соответственно $+45$ и $-35°$-

последняя величина является верхним пределом T_c, так как истинное значение получить не удалось в связи с невозможностью получить аморфный полимер. T_c сополимеров лежит в интервале между T_c гомополимеров и хорошо описываются ур-нием $1/T_c = [1/(w_1 + Rw_2)] (w_1/T_{c_1} + w_2/T_{c_2})$, где R — константа, T_{c_1} и T_{c_2} — значения T_c гомополимеров, w_1 и w_2 — их весовые доли (РЖХим, 1956, 9998). T_c для **II**, найденные по ур-нию, совпадают с определенными экспериментально. Рассмотрено влияние степени кристалличности на T_c сополимера и показано, что имеется сдвиг T_c в направлении T_c некристаллизующегося компонента с ростом степени кристалличности; это объясняется тем, что аморфные области имеют большую конц-ию некристаллизующихся единиц, чем весь сополимер в целом.

Ю. Липатов

60749. **Холодная вытяжка полимеров. Часть 1. Феноменологические данные и микроскопический механизм. 1. Обзор предыдущих исследований. Юмото** (高分子物質の低温延伸について・第1部・現象的知見及び延伸機構・その1・従来の研究經過とその討論・由本碩亮), 東洋レーヨン株式會社集報, Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1955, **10**, № 4, 160—181 (японск.)

Обзор. Библ. 64 назв. Л. Ф.

60750. **Релаксационный спектр высокополимеров. Каваи** (高分子物質の粘彈性, 主として緩和スペクトラムについて・河合弘迪), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 7, 756—764 (японск.)

Обзор. Библ. 71 назв. Л. Ф.

60751. **Состояния порядка и межмолекулярные силы в высокополимерах и их влияние на технические свойства высокополимеров. Альтенбург** (Ordnungszustände und Kräfte in Hochpolymeren und deren Bedeutung für die technischen Eigenschaften der Hochpolymeren. Altenburg Kurt), Wiss. Ann., 1957, **6**, № 3, 154—169 (нем.)

Популярный обзор. Библ. 6 назв. Ю. Липатов

60752. **Физические свойства твердых высокополимеров. Имото, Миноура, Мори** (高分子固体論・井本稔, 箕浦有二, 森彌生), 化學, Кагаку, Chem. (Japan), 1956, **11**, № 11, 14—18 (японск.)

Обзор за 1955 г. Библ. 11 назв. Л. Ф.

60753. **Интервал превращений и поведение при деформации. Мюллер, Энгельтер** (Transformationintervall und Zug-Dehnungsverhalten. Müller F. H., Engelter Ad.), Kolloid-Z., 1957, **151**, № 2, 157—158 (нем.)

Экстраполяция линейной зависимости напряжения вытяжки, соответствующего области деформации при постоянном напряжении, от т-ры на нулевое напряжение показывает, что получаемая таким образом т-ра лежит выше т-ры размягчения для поливинилхлорида, полиамидов, поликарбоната и терилена.

Ю. Липатов

60754. **Сорбционные свойства стеклообразных полимеров. Каргин** (Sorptive properties of glasslike polymers. Kargin V. A.), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 47—55 (англ.; рез. франц., нем.)

Дан обзор работ автора и сотрудников по исследованию сорбционных свойств стеклообразных полимеров.

Т. Гатовская

60755. **Исследование процесса отверждения фенольноформальдегидных резольных смол. III. Исследование резитов. Голубенкова Л. И., Слонимский Г. Л., Каргин В. А.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 1, 27—32 (рез. англ.)

Исследованы термомеханич. свойства резитов различной степени отверждения. Показано, наличие линейной зависимости между напряжением и равновесной деформацией, что подтверждает пространственное строение резитов. При 160° и больших напряжениях у резитов проявляется остаточная деформация, обусловленная фиксированной возникающими новыми связями (вследствие протекания процесса дальнейшего отверждения) высокоэластич. деформацией. Пространственная сетка резитов, образуемая как физ., так и хим. связями, термически подвижна при прогревании при определенных т-рах, характерных для каждого образца, часть связей разрушается и модуль эластичности падает, а при выдержке резитов при более высокой т-ре образуются хим. связи и величина модуля возрастает. Вычисленные значения энергии образования связи в резите составляют 6 *ккал* на 1 *моль* связей, что соответствует энергии водородной связи. Это свидетельствует о существенной роли связей физ. природы в образовании пространственной сетки резитов. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 48224.

Н. Платэ

60756. **Физическая химия природной целлюлозы. Усманов Х. У.** (Physical chemistry on native cellulose. Usmanov H. U.), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 104, 831—838 (англ.; рез. нем., франц.)

Рассматриваются условия синтеза целлюлозы в природных условиях. Показано, что накопление целлюлозы в хлопке при созревании характеризуется S-образной кривой. На 25—30 день созревания степень полимеризации резко возрастает и далее остается постоянной; при этом волокна почти полностью состоят из α-целлюлозы. Ранняя целлюлоза легко гидролизуется и имеет высокие сорбционную способность и теплоты растворения. Максим. плотность упаковки, характеризуемая этими данными, достигается на 40 день созревания волокна. Указывается, что основные физ.-хим. и технич. свойства хлопка определяются плотностью упаковки, которая меняется в зависимости от условий синтеза и переработки. Ю. Липатов

60757. **Механизм реакции полимеризации. Имото, Ота, Минами** (重合反應の機構, 井本稔, 太田忠甫, 高次博), 化學, Кагаку, Chem. (Japan), 1956, **11**, № 7, 17—19 (японск.)

Обзор за 1955 г. Л. Ф.

60758. **Теория образования высокомолекулярных соединений. Имото, Такэмото, Мацуда** (高分子生成論・井本稔, 竹本喜一, 松田實), 化學, Кагаку, Chem. (Japan), 1956, **11**, № 8, 19—20 (японск.)

Обзор за 1955 г. Л. Ф.

60759. **Реакции высокомолекулярных веществ. Имото, Такэмото** (高分子の反應・井本稔, 竹本喜一), 化學, Кагаку, Chem. (Japan), 1956, 11, № 9, **17—19** (японск.)

Обзор за 1955 г. Л. Ф.

60760. **Радикальная полимеризация (кинетическое рассмотрение). Фудзии** (ラジカル重合のすがた・特にその分子運動論的な考察・藤井三郎), 化學, Кагаку, Chem. (Japan), 1956, **11**, № 3, 45—56 (японск.)

60761. **Фотополимеризация. Накацука** (光重合・中塚和夫), 化學, Кагаку, Chem. (Japan), 1956, **11**, № 3, 56—62 (японск.)

Обзор. Библ. 32 назв. Л. Ф.

60762. **Синтез кристаллизующихся виниловых полимеров. Окамура** (結晶性ビニル重合物の合成・岡村誠三), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 11, 500—507 (японск.)

Краткий обзор новейших способов полимеризации с алфиновыми и алюминийорганич. катализаторами, полифазной ионной полимеризации и изотактич. полимеризации виниловых соединений (этилен, пропи-

лен, бутилены, стирол, винилбутиловый эфир, бутадиен и др.), а также свойств и строения получающихся полимеров. Библ. 25 назв. Л. Яновская

60763. Значение константы δ для метилакрилата. Нанди, Палит (Value of δ for methyl acrylate. Nandi Umasankar, Palit Santi R.), J. Polymer Sci., 1956, **22**, № 102, 559—560 (англ.)

Путем измерения скорости и средней степени полимеризации для $k_t^{1/2}$ k_p/k_t и k_p — константы скорости и обрыва роста цепей) получены значения: при 50° 2,49, 60° 1,64, 80° 0,82; $E_p - {}^1/_2E_t = 8{,}42$ *ккал/моль*.

М. Мосевицкий

60764. Реакции полимеризации с помощью металлического натрия. I. Полимеризация стирола. II. Механизм реакций с металлическим натрием. Мэсицука, Окада (金属ナトリウムによる重合反應の研究・第1報・スチレンの重合・第2報・金属ナトリウムの作用機作・飯塚彰助，岡田陽一），高分子化學，Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 141, 33—37; 37—40 (японск.; рез. англ.)

I. Стирол в жидком или парообразном состоянии легко образует очень высокомолекулярный полимер на поверхности металлич. Na. Скорость полимеризации измерена дилатометрич. методом. Гидрохинон и катехин не ингибируют полимеризацию и поэтому эта р-ция не является радикальной.

II. Металлич. Na реагирует со стиролом и образует продукт присоединения (ПП), имеющий красно-коричневый или красно-фиолетовый цвет. ПП инициирует полимеризацию. Структура ПП определена масс-спектрометрически после разложения ПП парами H_2O. Резюме авторов

60765. Полимеризация стирола под влиянием диазоаминосоединений и активаторов. Виноградов П. А., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 5, 860—863

Полимеризация стирола при 70° в присутствии 2% диазоаминобензола (I) активируется к-тами, действие которых убывает в ряду: монохлоруксусная — муравьиная — уксусная — бензойная — масляная — олеиновая. Скорость полимеризации и скорость распада **I** симбатны и одинаково зависят от присутствия к-т. Авторы считают, что влияние к-т основано на ускорении распада **I**, сопровождающегося образованием промежуточных неустойчивых соединений нитрозоациламинов, легко распадающихся с образованием свободных радикалов. С. Миценгендлер

60766. Виниловая полимеризация. XVI. Влияние диметиланилина на скорость полимеризации виниловых мономеров при инициировании 2,2′-азобисизобутиронитрилом. Имото, Оцу, Ота, Такацуги, Мацуда (Vinyl polymerization. XVI. Effect of dimethylaniline on rate of polymerization of vinyl monomers initiated by 2,2′-azobisisobutyronitrile. Imoto Minoru, Otsu Takayuki, Ota Tadatoshi, Takatsugi Hiroshi, Matsuda Minoru), J. Polymer. Sci., 1956, **22**, № 100, 137—147 (англ.; рез. нем., франц.)

Диметиланилин не влияет на скорость распада азобисизобутиронитрила. Скорость полимеризации мономеров при 50° в присутствии диметиланилина уменьшается в следующем порядке: стирол (I), метилметакрилат (II), акрилонитрил (III), винилхлорид (IV), бутилакрилат (V). Для константы передачи цепи получены значения: **I** 0,0053, **II** 0,043, **III** 0,104, **IV** 0,27, **V** 0,038. Полученные результаты рассмотрены в связи с полярностью мономеров. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 75167. Х. Багдасарьян

60767. Изучение полимеризации *п*-третичного бутилфенилметакрилата. Бреслер С. Е., Шереметева Т. В., Френкель С. Я., Женевская М. Г., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 1, 109—116

Исследована кинетика полимеризации *п-трет*-бутилфенилметакрилата и молекулярно-весовые распределения (МВР) трех образцов полимеров методом ультрацентрифугирования (РЖХим, 1956, 39780). При ступенчатом подъеме т-ры от 70 до 120° (четыре ступени, один подъем в сутки) получилось широкое тримодальное распределение с острым максимумом при 390 000 и более размазанными максимумами при 710 000 и 1 100 000. Поскольку $M_1 : M_2 : M_3 \approx 1:2:3$, сделано заключение, что одновременно с полимеризацией идут вторичные р-ции между макромолекулами, приводящие к двойникованию и тройникованию и появлению разветвленных цепей. При очень быстрой полимеризации (15 мин. при 100°) МВР содержит лишь один максимум вблизи 100 000. При постепенном подъеме т-ры от 70 до 130° в течение 2,5 часа получен полимер с одним максимумом при 450 000. Из всех образцов он обладает наилучшими механич. свойствами и теплостойкостью. Наихудшим оказывается 1-й образец, что обусловлено его частичной разветвленностью. Сделан вывод, что вторичные р-ции, приводящие к образованию неупорядоченных разветвленных структур, могут быть подавлены при достаточно быстром проведении полимеризации, обеспечивающем быстрое увеличение вязкости системы. С. Френкель

60768. Кинетика совместной полимеризации хлористого винила с некоторыми ненасыщенными соединениями. Ткаченко Г. В., Хомиковский П. М., Абкин А. Д., Медведев С. С., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 1, 242—249 (рез. англ.)

Исследована скорость *V* совместной полимеризации хлористого винила (I) с бутадиеном (II), α-хлорпропиленом (III), β-хлорпропиленом (IV), 1,2-дихлор- и трихлорэтиленом в р-ре, в массе и в эмульсии под влиянием перекиси бензоила; определены мол. веса полимеров. Из кинетич. данных вычислены константы совместной полимеризации (Абкин А. Д., Докл. АН СССР, 1950, **75**, 403). Малые добавки **II** к **I** вызывают резкое уменьшение *V* и при содержании **II** 0,06 мол. доли *V* минимальна; $r_1 = 0{,}035$, $r_2 = 8{,}8$. Для остальных систем *V* непрерывно уменьшается при повышении содержания 2-го мономера. Для системы **I—III** $r_1 = 1{,}13$, $r_2 = 0{,}024$, для системы **I—IV** $r_1 = 0{,}75$, $r_2 = 0{,}58$. П. Хомиковский

60769. Синтез винилизоцианата и его реакции совместной полимеризации. Ивакура, Сато, Тамикадо, Мидзогути (ビニルイソシアナートの合成と共重合反應について・岩倉義男，佐藤正雄，民門隆，構口毅），高分子化學，Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, **13**, № 137, 390—396 (японск.; рез. англ.)

Винилизоцианат, синтезированный из хлорангидрида акриловой к-ты, полимеризовали совместно со стиролом (I), метилметакрилатом (II), хлористым винилиденом (III), метилакрилатом (IV), нитрилом акриловой к-ты (V) (60°, инициатор — динитрил α,α′-азоизомасляной к-ты). Вычислены относительные активности r_1 (первая цифра) и r_2: **I** 8,13 ± 0,35, 0,08 ± 0,04; **II** 5,57 ± 0,33, 0,16 ± 0,18; **III** 1,46 ± 0,28, 0,33 ± 0,18; **IV** 1,38 ± 0,27, 0,14 ± 0,10; **V** 0,19 ± 0,03, 0,16 ± 0,06. Для винилизоцианата $Q = 0{,}14 \pm 0{,}07$, $e = -0{,}4 \pm 0{,}3$. Из резюме авторов

60770. Исследования в области химических превращений непредельных и высокомолекулярных соединений. Сообщение 7. Сополимеризация винилтретичнобутилового эфира и метилового эфира метакриловой кислоты. Шостаковский М. Ф., Хомутов А. М., Беляев В. И., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 1, 70—74

В отличие от виниловых эфиров первичных и вторичных спиртов винилтретичнобутиловый эфир (I) не полимеризуется по радикальному механизму ни под влиянием перекиси бензоила, ни под влиянием

динитрила азоизомасляной к-ты. Получены сополимеры I и метилметакрилата с выходами более низкими, чем в случае применения винил-*н*-бутилового эфира, что связывается со строением конечных групп полимеризационной цепи. Во всех случаях с увеличением содержания виниловых эфиров в реакционной среде уменьшаются выходы полимеров и повышается кол-во их звеньев в цепи сополимера. При применении динитрила азоизомасляной к-ты выхода несколько выше, чем для перекиси бензоила. Сообщение 6 РЖХим, 1956, 54675. Н. Мотовилова

60771. Исследование эмульсионной полимеризации винилхлорида. 1. Лё Кён Гу, Сим То Хён, Цой Иль Лён (염화비닐 유탁 중합에 관한 연구. 제 1 보. 려 경 구, 심 도 현, 최 일 령), 학보, Хакпо, 1956, № 3, 65—71 (кор.)

60772. Теломеризация винилацетата в четыреххлористом углероде. Асахара, Такаки (酢酸ビニルと四塩化炭素のテロメリゼーション。淺原照三，高木行雄)，生產研究，Сэйсан кэнкю, 1956, **8**, № 3, 19 (японск.)

60773. Деструкция природных и синтетических полимеров под действием диазосоединений. Роговин З. А., Деревицкая В. А., Гальбрайх Л. С., Научно-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-т, 1956, **18**, 86—94

Исследована деструкция целлюлозы, поливинилового спирта и Na-соли полиметакриловой к-ты под действием свободных радикалов, возникающих из бензолдиазония (I), нитрофенилдиазония и диазобензол-*п*-бензойной к-ты. Степень деструкции определялась по изменению вязкости разб. р-ров; обработка полимеров производилась в щел. р-ре. При введении 0,5—3% I в мерсеризационный р-р, мол. вес целлюлозы снижается в 3—4 раза. Деструкция протекает очень быстро в щел. среде, в нейтр. среде скорость значительно меньше. Н. Мотовилова

60774. Специфика механической деструкции. Барамбойм Н. К., Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1956, сб. 7, 53—57

При механич. деструкции образование свободного радикала является следствием механич. обрыва цепи преимущественно при низких т-рах. Длина цепи должна быть не меньше некоторой величины, которая определяется интенсивностью межмолекулярных сил и другими факторами. Группы атомов и тип ковалентных связей не оказывают влияния на механич. обрыв. Строение главной цепи влияет только на активность образующихся макрорадикалов, скорость и направление вторичных р-ций, но не определяет самую возможность механич. обрыва. Собственно механич. деструкция присуща только высокополимерам и происходит с образованием макрорадикалов. Р. Колчина

60775. Кинетика реакции распада кристаллических полимеров. Сакагути (結晶性高分子の分裂反應の動力學。坂口康義)，高分子化學，Кобунси кагаку, Chem. High Yolym., 1956, **13**, № 139, 461—470 (японск.; рез. англ.)

Вычислены скорость распада неразветвленных полимеров, распределение степеней полимеризации в продукте распада и его средняя степень полимеризации при допущении, что воздействию подвергаются хим. связи, расположенные в аморфной части кристаллич. полимера. В этом случае кривая зависимости меры гетерогенности u ($u = P_b / P_r - 1$, где P_b и P_r — средняя весовая и средняя числовая степень полимеризации) от глубины распада имеет и максимум, и минимум, в то время как при беспорядочном распаде она имеет только максимум. При небольшой глубине распада P_b для беспорядочного и селективного распада близки между собою. Резюме автора

60776. Действие радиоактивного излучения на большие молекулы. Фукада (高分子への放射線の効果. 深田榮一)，日本物理學會誌，Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 1, 1—10 (японск.)

60777. Применение радиоактивных изотопов и излучений высокой энергии в химии полимеров. Мелвилл (Die Anwendung von radioaktiven Isotopen und hoher Energiestrahlung in der polymeren Chemie. Melville), Klepzig Fachber., 1957, **65**, № 4, 165 (нем.)

60778. Полимеризация олефинов для радиационно-химического анализа. Дануссо, Пайро, Сьянези (Polymerization of olefins for radiochemical analyses. Danusso Ferdinando, Pajaro Gastone, Sianesi Dario), J. Polymer Sci., 1956, **22**, № 100, 179—181 (англ.)

Для определения содержания углерода C^{14} в олефинах предложено полимеризовать эти олефины и определять активность пленок из полученных полимеров. В качестве примера рассмотрено определение содержания C^{14} в C_2H_4 (полимеризация с помощью циглеровского катализатора). А. Праведников

60779. Влияние кислорода на изменения в полимерах, вызванные ионизирующей радиацией. Александер, Томс (The effect of oxygen on the changes produced by ionizing radiations in polymers. Alexander P., Toms D.), J. Polymer Sci., 1956, **22**, № 101, 343—348 (англ.)

Снижение скорости сшивания (образования гель-фракции) при облучении полиэтилена (I) излучением ядерного реактора или быстрыми электронами (1 *Мэв*) на воздухе (по сравнению со скоростью сшивания в вакууме) наблюдается только при толщине образца < 175 μ. Скорость сшивания зависит от конц-ии O_2 только при очень низких его конц-иях ($< 1\%$). При облучении в вакууме содержание гель-фракции возрастает линейно с дозой, в то время как при облучении на воздухе содержание гель-фракции стремится к пределу $\approx 45\%$. Сделан вывод, что O_2 не влияет на скорость сшивания, но увеличивает скорость деструкции полимера. Высказано предположение, что в процессе деструкции I при облучении в присутствии O_2 существенную роль играют ион-радикалы O_2^-, что подтверждается защитным действием таких в-в, как аллилтиомочевина. А. Праведников

60780. Полезное действие радиации на полимеры. Чарлсби (Beneficial effects of radiation on polymers. Charlesby Arthur), Nucleonics, 1956, **14**, 9, 82—85 (англ.)

Обзор данных о влиянии излучения на механич. и электрич. свойства и растворимость полимеров. А. Праведников

60781. Механизм сшивания полимеров под действием излучения. Коллинс, Фаулер, Уэйсс (Mechanism of cross linking of polymers under the influence of radiations. Collyns B. G., Fowler J. F., Weiss J.), Chemistry and Industry, 1957, № 3, 74—76 (англ.)

Высказано предположение, что образование поперечных связей в полиэтилене (I) при облучении происходит в результате взаимодействия полимерного положительного иона с соседней полимерной молекулой с отщеплением иона H_2^+, а образование двойных связей — за счет отрыва иона H_2^+ от полимерного иона: $-CH_2-CH_2^+-CH_2- \rightarrow -CH_2-CH=CH- + H_2^+$. Ионы H_2^+ впоследствии разряжаются тепловыми электронами. Указывается, что при облучении полиэтилена УФ-светом наблюдается сшивание полимера и выделение летучих продуктов; отношение «углеводород : H_2» в этих продуктах выше, чем при облучении ионизирующими излучениями. Поглощение УФ-света I авто-

ры связывают с наличием в полимере двойных связей. Данные о фотолизе I могут дать, по мнению авторов, ценные сведения о механизме радиолиза этого полимера. А. Праведников

60782. Кинетика и химизм поликонденсации эфиров α-аминокислот. Сообщение 2. Кинетика поликонденсации этилового эфира глицина. Хургин Ю. И., Порошин К. Т., Козаренко Т. Д., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 2, 174—178

Исследовано влияние начальной конц-ии CO_2 и т-ры на глубину поликонденсации этилового эфира глицина, показателем которой служила скорость связывания мономера в реакционной среде. В качестве промежуточных соединений образуются эфиры N-карбокси-α-аминокислот, вероятно, являющиеся истинными мономерами в р-ции поликонденсации. Наряду с образованием основных продуктов — эфиров пептидов и дикетопиперазинов — появляются побочные продукты (спирт) и регенерируется CO_2. Особенностью р-ции является уменьшение температурного коэф. константы скорости с повышением т-ры, что, по-видимому, указывает на начинающийся при $\sim 20°$ распад промежуточного соединения. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 23283. Н. Мотовилова

60783. О хлорировании поливинилацетата и полиметилметакрилата. Хан, Графмюллер (Über die Chlorierung von Polyvinylacetat und von Polymethacrylsäuremethylester. Hahn W., Grafmüller F.), Makromolek. Chem., 1956, **21**, № 2, 121—130 (нем.; рез. англ.)

Хлорирование поливинилацета и полиметилметакрилата (I) в р-ре CCl_4 при 60° на дневном свету приводит к сильному падению мол. веса полимеров, особенно I, который при хлорировании до высокого содержания Cl превращается в олигомерные продукты. Деструкцию полимерных молекул авторы объясняют распадом полимерных радикалов, образующихся при отрыве атома H от главной цепи атомом Cl. Отмечается, что стабильность виниловых полимеров при хлорировании, термич. крекинге, а также при действии перекисей тем выше, чем выше тепловой эффект р-ции облучения этих полимеров. А. Праведников

60784. О гидразиде полиакриловой кислоты. Сообщение I. Получение и свойства гидразида полиакриловой кислоты. Сообщение II. Получение и свойства гидразонов полиакриловой кислоты. Керн, Хукке, Холлендер, Шнейдер (Über Hydrazide von Polyacrylsäuren. I. Mitteilung. Darstellung und Eigenschaften der Polyacrylsaürehydrazide. II. Metteilung. Darstellung und Eigenschaften von Polyacrylsäurehydrazonen. Kern W., Hucke Th., Holländer R., Schneider R.), Makromolek. Chem., 1957, **22**, № 1-2, 31—38, 39—46 (нем.; рез. англ.)

Сообщение I. Описано получение растворимого гидразида полиакриловой к-ты (I) действием $N_2H_4 \cdot H_2O$ (II) на эфиры полиакриловой к-ты; этот гидразид переходит в нерастворимое состояние при нагревании, при соприкосновении с воздухом относительной влажности 50%, с CH_3OH и при действии окислителей. Взаимодействием I с HNO_2 получен азид полиакриловой к-ты, обладающий взрывчатыми свойствами. I реагирует с альдегидами и кетонами с образованием гидразонов полиакриловой к-ты. 5 *г* полиметилакрилата нагревают с 50 *г* II до образования гомог. р-ра ($\sim$ 2,5 часа); продукт р-ции выливают в 500 *мл* CH_3OH, содержащего 1 *мл* лед. CH_3COOH, несколько раз растворяют в 50 *мл* воды и осаждают CH_3OH; полученный I сушат над H_2SO_4. К 1 *г* I в 100 *мл* воды добавляют 25 *мл* 1 н. HCl и р-р охлаждают до 0°; после введения 12 *мл* охлажд. 1 н. $NaNO_2$ при $\sim 0°$ выпадает полиакрилазид, который отфильтровывают, промывают ледяной водой и сушат над H_2SO_4 при —15°.

Сообщение II. Взаимодействием I с ароматич. и алифатич. альдегидами и кетонами получены различные гидразоны полиакриловой к-ты и изучены их свойства. Гидразоны из алифатич. альдегидов — нерастворимые в-ва, в то время как другие гидразоны растворяются в тех или иных р-рителях. К 100 *мл* 1%-ного р-ра I добавляют 10 *мл* лед. CH_3COOH и 1,4 *г* пропионового альдегида; через 1 час р-р выливают в 400 *мл* смеси CH_3OH-эфир (1 : 1), выпавший гидразон отфильтровывают, промывают эфиром и сушат над H_2SO_4. Ацетоновый гидразон полиакриловой к-ты получают кипячением 1 *г* I с 20 *мл* ацетона, 70 *мл* CH_3OH и 10 *мл* лед. CH_3COOH, с последующим осаждением эфиром и переосаждением из р-ра в CH_3OH эфиром. Бензальдегидный гидразон полиакриловой к-ты получают перемешиванием 100 *мл* 1%-ного водн. р-ра I с 10 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *г* бензальдегида; выпавший гидразон промывают CH_3OH и очищают переосаждением из р-ра в диметилформамиде 10-кратным кол-вом CH_3OH. *п*-Аминобензальдегидный гидразон полиакриловой к-ты получают взаимодействием 100 *мл* 1%-ного р-ра I с р-ром 2,5 *г* *п*-аминобензальдегида в 200 *мл* 50%-ного CH_3OH в присутствии 10 *мл* лед. CH_3COOH; прибавляют NH_4OH и выпавший гидразон очищают растворением в HCOOH и осаждением формиата 10-кратным кол-вом эфира. Л. Песин

60785. Фосфорные эфиры декстрана. Галло, Верчеллоне (Esteri fosforici del destrano. Gallo Antonello, Vercellone Aiberto), Chimica e industria, 1957, **39**, № 1, 1—5 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Получены фосфорные эфиры (ФЭ) различных фракций декстрана (I) с мол. в. 6000—200 000, вызывающие осветление липемийной плазмы in vitro и in vivo и ускоряющие in vivo миграцию высших липопротеинов. Увеличение мол. веса I свыше 200 000 или уменьшение процента α-1,6-связей ниже 30 приводят соответственно к значительному повышению токсичности и падению активности ФЭ. К 5%-ному водн. р-ру частично гидролизованного I, полученного из *Leuconostoc mesenteroides*, при 25° добавляют спирт до его конц-ии 45%, выпавший осадок (А) центрифугируют и сушат. К маточному р-ру прибавляют спирт до конц-ии 55%, осадок (Б) центрифугируют и сушат несколько дней в вакууме при 80°, $[\alpha]^{25}D + 188°$ (*c* 2; H_2O). 5 *г* I и 100 *мл* 0,1 н. HCl кипятят 5 час., нейтрализуют NaOH, добавляют ацетон, выпавший осадок растирают со спиртом, сушат в вакууме при 80°, растворяют в воде (5%-ный р-р), добавляют спирт до конц-ии 55%, образовавшийся осадок удаляют центрифугированием, к маточному р-ру прибавляют спирт до конц-ии 70%, центрифугированием выделяют фракцию В, которую очищают высаживанием спиртом из водн. р-ра, как описано выше. Для фракций А, Б и В найдено соответственно (даны вязкость [η], осмотич. давление $(\pi/C)_0$, мол. вес, вычисленный из [η] и $(\pi/C)_0$ А: 0,35, 1,35, 174 000 (при вычислении по другому способу) 161 600, 187 000; Б: 0,23 ± 0,02, 3,14 ± 0,46, 75 000 ± ± 14 000, 82 000 ± 12 000; 0,075 ± 0,007, 26,3 ± 4,2, 8 000 ± 1 500, 9 800 ± 1 500. Процент α-1,6-связей для Б составляет 94. К 10 *г* I в 200 *мл* пиридина при —20° и —10° добавляют 20 *г* $POCl_3$, оставляют на 20 час. при 38°, дальнейшую обработку проводят двумя способами: 1) смесь при —10° обрабатывают 30%-ным NaOH до pH 7, прибавляют 100 *мл* воды, фильтруют и центрифугируют, самый плотный слой смешивают со спиртом до конц-ии 50%, выделяют Na-соль ФЭ; 2) смесь центрифугируют, осадок промывают пиридином, растворяют в миним. кол-ве воды при +5°, вновь высаживают спиртом, промывают спиртом и

эфиром, растворяют в воде, нейтрализуют 30%-ным NaOH при 0° до pH 7, спиртом высаживают Na-соль ФЭ. После диализа проточной водой, высаживания спиртом и сушки при 40° получают 11 г Na-соли ФЭ, содержащей 13,7% P. Аналогично приготовляют Na-соли ФЭ фракций Б и В (приведены мол. веса и % P). Фосфорилирование I при т-ре выше 60° вызывает значительную деполимеризацию I. При использовании избытка $POCl_3$ удается получить ФЭ по всем свободным OH-группам I. С. Завьялов

60786. Исследование трансаминирования полиамидов ацетамидом. I. Исследование поликапролактама. Инфьеста, Рамос, Алонсо-Лосано (Ensayo de transamidacion de poliamidas con acetamida. I. Estudio de la policaprolactama. Ynfiesta J. L., Ramos J. G., Alonso Lozano M. A.), An Real soc. española fis. y quim., 1956, **B52**, № 12, 735—738 (исп.; рез. англ.)

С помощью ИК-спектров и хим. анализа исследованы продукты взаимодействия поликапролактама с ацетамидом в отсутствие воздуха при 245° в течение 30 час. Р. Милютинская

60787. Гидролиз поливиниламидов в щел. и кислых средах. Мунс, Сметс (Alkaline and acid hydrolysis of polyvinylamides. Moens J., Smets G.), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 104, 931—948. Discuss. 948 (англ.; рез. нем., франц.)

Кондуктометрическим методом установлено, что гидролиз амидов в щел. среде протекает как р-ция 2-го порядка. При 10-кратном избытке NaOH гидролиз полиакриламида протекает в две стадии; замедление р-ции, наступающее при конверсии около 40%, связывается с увеличением отрицательных зарядов вдоль полимерной цепи, вызывающих отталкивание ионов OH^-. Предложенное объяснение подтверждается данными гидролиза сополимеров акриламид — винилпирролидон и акриламид — акриловая к-та. Напротив, скорость гидролиза полиметакриламида снижается постепенно, и наличия двух стадий р-ции не обнаруживается; кроме того, гидролиз не доходит до конца вследствие более растянутой формы макромолекулы и влияния пространственных затруднений. Ограниченность степени гидролиза наблюдается и для N-замещ. поливиниламидов. При гидролизе в кислой среде происходит имидизация, выражающаяся в частичной потере растворимости и объясняемая в основном взаимодействием кислотных и амидных групп. Циклизация, не известная для алифатич. моноамидов, вызывается влиянием пространственных факторов, сближающих амидные функциональные группы. И в данном случае для N-замещ. поливиниламидов р-ция протекает медленнее, и энергия активации возрастает со степенью замещения. Н. Мотовилова

60788 К. Очерк химии высокомолекулярных соединений. Фудзии (高分子化學通論. 藤井光雄. 共立出版, 200 頁, 350 圓, Кёрицу сюппан, 1954, 228 стр., 350 иен

См. также: разделы *Каучук натуральный* и *Синтетический. Резина* и *Синтетические полимеры. Пластмассы* и рефераты: Физ. св-ва высокополимеров 60064, 60252, 60266, 60283, 60290, 60291, 61949, 61954, 61955, 61958, 61959. Синтез высокомол. в-ва 60501, 60503, 61479, 61577, 62133, 62135, 62212, 62263, 62265, 62276, 62285. Природ. высокомол. в-ва 19658Бх, 19731Бх, 61720, 62259

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

60789. Выбор стандартов. Отбор проб. Херингтон (Standards separation and sampling. Herington E. F. G.), Research, 1956, **9**, № 3, 88—94 (англ.)

Обзор по вопросам приготовления, классификации и применения хим. стандартов; обсуждение вопросов, связанных с отбором проб. Библ. 23 назв. Т. Лунина

60790. Качественное определение катионов с применением индикаторов. Бергер, Эльверс (Qualitative Kationenanalyse unter Verwendung von Metallindicatoren. Berger Wilhelm, Elvers Heinz), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 2, 114—121 (нем.)

Предложена схема качеств. микрохим. открытия катионов, основанная на комбинировании р-ций ионов металлов с индикаторами и с комплексообразователями. Описаны цветные р-ции, происходящие при взаимодействии между комплексами Co, Fe^{2+}, Ni, Cu^{2+}, Zn, Cd, Pb, Mn, Ce, Al, Ca, Sr, Ba, Hg^{2+}, Bi, Sn и Ti, с эриохромом черным T и эриохромцианином K, с одной стороны, и KCN, карбаматом и комплексоном — с другой, приведена таблица систематич. хода качеств. анализа. В качестве примеров описаны анализы металлич. зеркала и конденсата. Т. Леви

60791. Изучение соосаждения с периодатом железа из гомогенных растворов. Гордон, Гинсберг (Coprecipitation studies with ferric periodate precipitated from homogeneous solution. Gordon Louis, Ginsburg Leonard), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 38—46 (англ.)

Описан метод осаждения периодата Fe из гомог. р-ра (среда HNO_3 или H_2SO_4) гидролизом ацетамида. Изучено соосаждение Al, Y и Zn с периодатом Fe с использованием радиоактивных изотопов Y^{91} и Zn^{65} соответственно для радиометрич. определения Y и Zn и 1,10-фенантролина и 8-оксихинолина соответственно для спектрофотометрич. определения Fe и Al. Заметное соосаждение Al и Y наблюдается лишь после осаждения 99,9% периодата Fe. Соосаждение Zn в отличие от Al и Y значительно зависит от начальной конц-ии Zn и подчиняется изотерме адсорбции Фрейндлиха. Полученные результаты могут быть использованы при приготовлении чистых носителей. Л. Сазонов

60792. Отделение железа от алюминия осаждением железа в виде периодата из гомогенного раствора. Гинсберг, Миллар, Гордон (Separation of iron from aluminum by precipitation of ferric periodate from homogeneous solution. Ginsburg Leonard, Millar Kay, Cordon Louis), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 46—48 (англ.)

Исследовано колич. отделение Fe от Al осаждением Fe в виде периодата из гомог. р-ра (среда HNO_3 или H_2SO_4) для различных отношений Fe : Al. Наиболее удовлетворительные результаты разделения в среде H_2SO_4 получены при конечном pH 2,4 и содержания Fe и Al 35 и 2 *мг* в 150 *мл* р-ра соответственно. Разделение Fe и Al в среде HNO_3 при pH 1,1—1,2 дает удовлетворительные результаты даже при значительно больших содержаниях Al (85 *мг* Fe и 10 *мг* Al). Двойное переосаждение позволяет производить разделение при содержании Al и Fe 100 и 85 *мг* соответственно. Л. Сазонов

60793. Соосаждение радия с сульфатом бария. Гордон, Роули (Coprecipitation of radium with barium sulfate. Gordon Louis, Rowley Keith), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 34—37 (англ.)

Осаждение $BaSO_4$ из гомог. р-ра гидролизом сульфаминовой к-ты (при 50, 70 и 90°) использовано для изучения соосаждения Ra с $BaSO_4$. При опытах применяли изотоп Ra^{223}. Найден логарифмич. закон распределения Ra между водн. и твердой ($BaSO_4$) фазами. Коэф. распределения подчиняется ур-нию $\lambda = 1{,}21 + 0{,}009 f$ (при 90°), где f — доля осажденного Ba; температурная зависимость λ выражается ур-нием $\lg \lambda = 220/(273 + t) - 0{,}520$, где t — т-ра. Л. Сазонов

60794. Фильтрационно-осадочное отделение Ba^{140} от La^{140}. Перкинс (Filtration-precipitation separation of barium-140 from lanthanum-140. Perkins R. W.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 152—153 (англ.)

Отделение свободного от носителя Ba^{140} от дочернего La^{140} производили пропусканием подкисленного (0,01 н. по HCl) р-ра через колонку с анионитом дауэкс-1 в OH-форме. При этом La^{140} осаждается на анионите, а Ba^{140} проходит с р-ром. Радиохим. чистоту Ba^{140} проверяли по теоретич. кривой распад — накопление и измерению γ-лучей La^{140} на γ-спектрометре. Радиохим. чистоту La^{140}, вымываемого азотной к-той (6 н.), проверяли по периоду полураспада. Метод применим и для разделения Sr^{90}—Y^{90}. Л. Сазонов

60795. Разделение с использованием сульфидов. II. Отделение мышьяка, молибдена и теллура от ртути. Салария (Separations involving sulphides. II. Separation of arsenic, molybdenum and tellurium from mercury. Salaria G. B. S.), Analyt. chim. acta., 1957, **16**, № 1, 3—5 (англ.; рез. франц., нем.)

Анализируемый р-р, содержащий As—Hg, Mo—Hg или Te—Hg, обрабатывают избытком сульфида щел. металла и образовавшуюся тиосоль Hg разлагают добавлением CH_3COONH_4 при низкой т-ре. Другую порцию анализируемого р-ра также обрабатывают избытком сульфида щел. металла, а затем разлагают тиосоли обоих металлов добавлением HCl, и осадок сульфидов взвешивают. Вес сульфида As, Mo или Te находят по разности. Определять As, Mo или Te в фильтрате после выделения HgS невозможно. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 37914. В. Сазанова

60796. Пятивалентный вольфрам как восстановитель при потенциометрических титрованиях. II. Определение четырехвалентного церия, бромата и феррицианида. Турки, Исса, Дасс (Quinquevalent tungsten as a reducing agent in potentiometric titrations. II. Estimation of ceric salts, bromate and ferricyanide. Tourky A. Riad, Issa I. M., Daess A. M.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 81—86 (англ.; рез. нем., франц.)

Р-р W (5+) пригоден для потенциометрич. определения Ce (4+), $Fe(CN)_6^{3-}$, BrO_3^- в отсутствие или присутствии Fe (3+), $Cr_2O_7^{2-}$ или VO_3^-. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 31809. В. Сазанова

60797. Стильбнафтазо как индикатор при объемном определении сульфат-ионов. Маркова Л. В., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 1, 89—91

Стильбен-4,4′-*бис*-(1-*азо*-2- оксинафталин)-2,2′-дисульфокислота (стильбнафтазо) (I) в нейтр. или слабокислых р-рах в присутствии ацетона (II) (2 ч. II на 1 ч. р-ра) при добавлении солей Ba изменяет розовую окраску на синюю. Сульфаты, связывая Ba^{2+}, количественно титруются р-рами его солей в присутствии I как индикатора. При применении I в форме р-ров в изоамиловом спирте (III) титрование возможно без II; точка эквивалентности в этом случае находится по обесцвечиванию слоя III и по появлению на границе фаз синих пленок окрашенного соединения Ba^{2+} с I. Как с II, так и с III при определении сульфатов получаются хорошо воспроизводимые и достаточно точные результаты. В присутствии II при определении 0,05—19 *мг* SO_4^{2-} ошибка составляет ±2,4%, в присутствии III ±2%. А. Немодрук

60798. 2-5 - *бис*-(β-оксиэтиламино)-терефталевая кислота как индикатор в аргентометрии. Улиг (2,5-Bis-(β-oxyäthylamino)-terephthalsäure als Indikator in der Argentometrie. Uhlig Egon), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **288**, № 1-2, 24—27 (нем.)

2,5-*бис*-(β-оксиэтиламино)-терефталевая к-та (I) окисляется слабыми окислителями ($AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, $FeCl_3$) до интенсивно красного продукта и применима в качестве адсорбционного индикатора при аргентометрич. определении Cl^- и Br^- в слабокислой среде. Переход окраски I более резок, чем при методе Мора. При помощи I можно определять хлориды 2- и 3-валентных металлов ($BaCl_2$, $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $AlCl_3$). Для определения Br^- к нейтр. или слабокислому р-ру прибавляют 5—10 *мг* твердой I и титруют 0,02—0,1 н. р-ром $AgNO_3$ при перемешивании механич. мешалкой. При приближении к точке эквивалентности титруют со скоростью 4 капли в 1 мин. до появления красной окраски. Объем оттитрованного р-ра должен быть < 100 *мл*. При определении Cl^- в р-р вводят ~500 *мг* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и титруют, как описано выше. Co^{2+} мешает собственной окраской, Cu^{2+} с I образует осадок. 50—100 *мг* Br^- или Cl^- можно определять с ошибкой в 0,1—0,4% относительных. Синтез I протекает в 3 стадии. 1. Диэтиловый эфир 2,5-*бис*-(β-оксиэтиламино)-1,4-циклогександикарбоновой к-ты. 16 *г* диэтилового эфира сукцинилянтарной к-ты вносят в смесь 65 *мл* C_2H_5OH и 12 *мл* этаноламина и нагревают 4 часа в струе азота с обратным холодильником при 85—100°. По охлаждении р-ра выпадает шиффово основание в виде бледно-красных иголок. Осадок отсасывают и промывают водой (19,5 *г*). 2. Диэтиловый эфир 2,5-*бис*-(β-оксиэтиламино)-терефталевой к-ты. К р-ру 6 *г* йода в 90 *мл* C_2H_5OH прибавляют 7 *г* шиффова основания и кипятят 10 мин. Слегка остывший р-р выливают в 700 *мл* воды, содержащей CH_3COONa. Выпавший эфир отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из C_2H_5OH (5,5 *г*); выпадают красные игольчатые кристаллы с т. пл. 158,5°. 3. Конечный продукт — I. 3 *г* диэтилового эфира растворяют в 35 *мл* C_2H_5OH, прибавляют р-р 1,3 *г* KOH в 3 *мл* воды и кипятят 30 мин. Выпавшую интенсивно желтую K-соль отсасывают, промывают спиртом и эфиром и растворяют в небольшом кол-ве воды. Р-р по каплям и при перемешивании механич. мешалкой выливают в 160 *мл* разб. CH_3COOH (2,4 *мл* лед. CH_3COOH при этом осаждается I в виде желтого кристаллич. осадка. Осадок отсасывают, промывают водой и спиртом. В. Лукьянов

60799. Природа комплексов с 2,2′-диоксиазосоединениями. Дин, Брайан (The nature of the complexes of 2,2′-dihydroxyazo compounds. Dean John A. Bryan H. Alden), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 94—100 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучены комплексные соединения металлов с одним из диортодиоксиазокрасителей — понтахромовым фиолетовым SW с целью выяснения причины необычного полярографич. поведения таких комплексных соединений, на образовании которых основан, напр., метод определения Al. Влияние образования *цис-транс*-изомеров, анионных частиц и координация азогруппы к центральному атому (катиону) исключены. Сделан вывод, что комплексное соединение восстанавливается иначе, чем свободный краситель. В. Сазанова

60800. Полярографическое изучение комплексов пантохромового фиолетового SW. Дин, Брайан (A polarographic study of the complexes of pontachro-

me violet SW. Dean John A., Bryan H. Alden), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 87—93 (англ.; рез. нем., франц.)

При полярографич. изучении комплексов Al, Fe (2+), Co (2+), Ni, Zn, Cd, Mn (2+) с пантохромовым фиолетовым SW (2,2′-диоксиазокраситель) найдено, что каждый из этих комплексов дает волну при более отрицательном потенциале по сравнению с одним красителем. Вычислены константы диффузионного тока для каждого комплекса на основании данных, полученных для щел. р-ров. Определены мол. отношения между красителем и катионом, соответствующие максим. значениям, которые можно ожидать на основании обычных координационных чисел для ионов и бидентатности аддента. В. Сазанова

60801. Парамолибдаты органических оснований. Рамана-Рао (Paramolybdates of organic bases. Ramana Rao D. V.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 1—3 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучен состав продуктов осаждения парамолибдатиона пиридином, хинолином и диметиланилином, выделяющихся при pH 1,5. Согласно данным анализа (N определяли по методу Кьельдаля, Mo-возгонкой в виде MoO_3) парамолибдат-ион во всех случаях имеет состав $Mo_7O_{24}^{6-}$, а не $Mo_6O_{21}^{6-}$, что согласуется также с результатами исследования рентгеновским методом. Р. Моторкина

60802. Цветные реакции титана с фенолами. Шнайдерман С. Я., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 1, 92—96

Изучены цветные р-ции Ti^{4+} с хромотроповой к-той (**I**), пирокатехином (**II**), пирогаллолом (**III**) и галловой к-той (**IV**). Методом Остромысленского — Жоба установлено, что при pH 3—4 Ti^{4+} с **I** образует комплексное соединение (КС) с мол. отношением Ti : **I**, равным 1 : 2. Через 2—5 суток это отношение становится равным 1 : 4. При pH 8 образуется КС с отношением Ti : **I**, равным 1 : 2, не изменяющимся в течении 5 суток. Ti^{4+} с **II**, **III** и **IV** в слабокислой среде образует КС с отношением Ti : реактив, равным соответственно 1 : 4, 1 : 4 и 1 : 2. В конц. р-рах $H_2SO_4Ti^{4+}$ с **I**, **II**, **III** и **IV** образует окрашенные в ярко-красный цвет КС. Оптич. плотность р-ров КС Ti с **II**, **III**, **IV** (синий светофильтр), λ (макс.) 420 *mμ*) и с **I** (зеленый светофильтр, λ (макс.) 530 *mμ*) имеет максим. значение в р-ре 90%-ной H_2SO_4 и сохраняется постоянной при $\geqslant$15-кратном избытке **II**, $\geqslant$25-кратном избытке **III** и **IV** и $\geqslant$ 10-кратном избытке **I**. В конц. р-рах $H_2SO_4Ti^{4+}$ образует КС с **I**, **II**, **III** и **IV** в отношении 1 : 1, 1 : 4, 1 : 2 и 1 : 4 соответственно. Интенсивность окраски КС в р-рах H_2SO_4 больше, чем в р-рах HCl. А. Немодрук

60803. Аналитическое применение некоторых азокрасителей, производных хромотроповой кислоты. V. Весовое определение тория и циркония при помощи 2-(4′-сульфамилфенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты. Датта (Analytical aspects of some azo dyes from chromotropic acid. Part V. Gravimetric determination of thorium and zirconium with 2-(4′-sulfamyl phenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid. Datta Sachindra Kumar), Z. analyt. Chem., 1956, **153**, № 2, 89—95 (англ.)

Продукт сочетания диазотированного сульфаниламида и хромотроповой к-ты — 2-(4′-сульфанилфенилазо)-1,8- диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (**I**) — полностью или частично осаждает преимущественно в пределах pH 2—3,4 Hg^{+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+} и Ce^{4+}. Осадки, образуемые **I** с Zr^{4+} и Th^{4+}, растворимы в р-ре карбоната и ацетата аммония, C_2H_5OH и ацетоне. Приведено предполагаемое строение комплексных соединений **I** с Zr и Th, в которых на 1 молекулу **I** приходится 1 атом металла. Для определения Zr или Th 30 *мл* анализируемого р-ра, имеющего pH 3,5 и 4,6 для Zr и Th соотв., нагревают до 60° и медленно, при помешивании добавляют 20 *мл* 2%-ного водн. р-ра **I**. Смесь выдерживают на водяной бане 15 мин., при этом кол. осадок переходит в зернистый. Осадок отфильтровывают на фильтре ватман № 42, промывают горячей водой, высушивают и прокаливают до окиси. Метод пригоден для определения 5,4—43,2 *мг* ThO_2 и 9,0—36,0 *мг* ZrO_2. Этим методом Zr и Th можно определять в присутствии La и Ce. При соотношениях $ThO_2 : R_2O_3 = 1 : 10$ необходимо переосаждение, при более благоприятных соотношениях достаточно однократного осаждения. Th и Zr могут быть определены также в присутствии Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Au^{3+} и UO_2^{2+}. Мешают Hg^{+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} и Cr^{3+}. Определять указанным методом Zr и Th при их совместном присутствии невозможно. Часть IV см. РЖХим, 1957, 11985. В. Лукьянов

60804. Применение фитиновой кислоты в аналитической химии тория. Рябчиков Д. И., Беляева В. К., Ермаков А. Н., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 6, 658—667 (рез. англ.)

Фитиновая к-та (**I**) осаждает из нейтр. р-ров большинство металлов (за исключением щелочных). Из р-ров 1 н. по HNO_3 осаждаются Ti, Zr, Hf, Th, Ce^{4+}, Nb, U, Sc, In, Sn^{4+}, Fe. Из р-ров, 1 н. по HCl, не осаждаются In и Sn^{4+}. Sn^{4+} и Fe не осаждаются уже из р-ров, 2 н. по HNO_3, в то время как Ti, Zr, Hf, Th, Ce^{4+}, In, Sc осаждаются даже из р-ров, 12 н. по HNO_3. Описан весовой метод определения Th в монацитах. 10 *г* монацита обрабатывают конц. серной к-той, и сульфаты дважды выщелачивают ледяной водой. Полученные 500—600 *мл* р-ра разбавляют до 1 *л* конц. азотной к-той. Отбирают 100 *мл* р-ра, добавляют 1—2 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревают, прибавляют 25 *мл* 10%-ной $H_2C_2O_4$ и затем 5 *мл* 4%-ной **I**. Осадок центрифугируют, промывают жидкостью, содержащей **I**, $H_2C_2O_4$ и HNO_3, растворяют в р-ре двузамещенного цитрата аммония, и р-р подкисляют азотной к-той. Из полученного р-ра переосаждают фитинат Th в присутствии H_2O_2, осадок прокаливают при 1100° и взвешивают $Th(PO_3)_4$. Фактор пересчета на Th 0,429. Точность метода ± 0,1% абсолютных при содержании в монацитах 4—7% Th. В. Лукьянов

60805. Ортооксиацетофеноноксим как аналитический реактив. Часть I. Поддар (Ortho-hydroxy acetophenone. Oxime as an analytical reagent. Part I. Poddar Sailendra Nath), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 4, 254—259 (англ.)

Выделены комплексные соединения Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, VO_3^{-}, UO_2^{2+} с *о*-оксиацетофеноноксимом (**I**) и изучены их свойства. Cu^{2+} с **I** образует желто-зеленые кристаллы, нерастворимые в H_2O, умеренно растворимые в спирте и ацетоне, легкорастворимые в $CHCl_3$, бензоле и толуоле, а также в конц. минер. к-тах и NaOH. Ni^{2+} с **I** образует зеленые кристаллы, нерастворимые в воде, умеренно растворимые в спирте и других органич. р-рителях; растворимые в конц. щелочах и к-тах, комплекс Pd^{2+} с **I** нерастворим в воде, умеренно растворим в горячем спирте и других органич. р-рителях, разлагается щелочами. Соединение UO_2^{2+} с **I** растворимо в воде и спирте, разлагается к-тами и конц. щелочами, комплекс VO_3^{-} с **I** нерастворим в воде, растворим в спирте, $CHCl_3$, CCl_4, бензоле, толуоле и изоамиловом спирте, NH_4OH и щелочах, но разлагается конц. к-тами. Качественно изучены р-ции **I** с Ag^{+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, Ce^{3+}, Cd^{2+}, Ti^{4+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Au^{3+}, Pt^{4+}; сравнены свойства соединений указанных катионов с **I** и салицилальдоксимом. А. Зозуля

60806. Салицилгидроксамовая кислота как аналитический реактив. Часть II. Фотометрическое определение урана, молибдена, ванадия и трехвалентного железа. Б х а д у р и, Р а й (Salicylhydroxamic acid as an analytical reagent. Part II. Colorimetric estimation of uranium, molybdenum, vanadium and iron (III). B h a d u r i A j i t S a n k a r, R â y P r i y a d a r a n j a n), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 2, 103—113 (англ.)

Изучены условия фотометрич. определения U, V, Mo и Fe (3+) с помощью салицилгидроксамовой к-ты (I). Для определения U анализируемый р-р ($\leqslant$ 0,025 *мг/мл* U_3O_8), свободный от мешающих элементов, обрабатывают избытком свежеприготовленного водн. р-ра **I** (25 *мл* 0,5%-ного водн. или 10 *мл* 2%-ного спирт. р-ра **I** в 50 *мл*), доводят pH до 7,8—9,2 и фотометрируют при 400 *мμ*; конц-иц UO_2^{2+} находят сравнением со стандартом; окраска р-ров подчиняется закону Бера при конц-ии до 40 *μг/мл* U_3O_8; чувствительность определения 0,1 *γ/мл* U. Для определения VO_3^- к анализируемому р-ру (0,05—0,25 *мг* V) прибавляют ~30 *мл* 0,5%-ного водн. р-ра **I**, доводят pH до 3—3,5, разбавляют до 50 *мл* и фотометрируют при 475 *мμ*; конц-ию VO_3^- находят сравнением со стандартом; чувствительность определения 0,017 *γ/мл* V. Для определения Mo к анализируемому р-ру ($\leqslant$0,1 *мг* Mo) прибавляют 20—25 *мл* 0,5%-ного р-ра **I**, доводят pH до 6,6—7,2, р-р разбавляют до 50 *мл* и фотометрируют при 400 *мμ*; закон Бера соблюдается в интервале 10—20 *мг/л* Mo; окраска р-ра устойчива в течение 24 час.; чувствительность определения 0,015 *γ/мл*. Для определения Fe (3+) к анализируемому р-ру ($\leqslant$ 10 *мг/л* Fe) прибавляют 200-кратный избыток р-ра **I**, доводят pH до 8—10 и фотометрируют при 440—460 *мμ*; чувствительность определения 0,0125 *γ/мл*. Описано определение V в присутствии Mo и U, а также в сталях. Часть I см. РЖХим, 1956, 71906. А. Зозуля

60807. Бензолфосфиновая кислота как аналитический реактив. Отделение трехвалентного железа от некоторых анионов и катионов. Б а н к с, П е н н е л л, С к у г (Benzenephosphinic acid as analytical reagent. Separation of ferric iron from certain anions and cations. B a n k s J a m e s E., P e n n e l J o h n F., S k o o g D. A.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 113—116 (англ.)

Бензолфосфиновая к-та (**I**) является одним из лучших реактивов для отделения Fe^{3+} от больших кол-в других катионов и анионов. Отделению Fe^{3+} не мешают более чем 10-кратные кол-ва Mg, Ca, Sr, Ba, Mn (2+), Cd, Ni, Co, As (3+), As (5+) и P (5+), 3-кратное кол-во цитратов, 2-кратное кол-во тартратов, полуторное кол-во оксалатов и равное кол-во нитратов. Хлориды и сульфаты не мешают. Ряд катионов, не мешающих отделению Fe^{3+}, присутствуя в 10-кратных кол-вах, частично соосаждаются с осадком Fe-соли **I**: с 63,5 *мг* Fe^{3+} соосаждается 0,2 *мг* Co, 0,2 *мг* Mn (2+) и 2,0 *мг* Zn. Присутствуя в кол-вах, близких к кол-ву Fe, соосаждается 0,4 *мг* Cr (3+) и почти такие же кол-ва Cr (6+), V (5+) и V (4+). Al соосаждается значительно больше. Присутствие роданидов или Cu (2+) в кол-вах, близких к кол-ву Fe^{3+}, препятствует полному осаждению Fe^{3+}. Отделению Fe^{3+} мешают Bi, Sn (2+), Sn (4+), Ce (4+), W (6+), Ti (4+), Zr, Ag и Hg (2+), также катионы, образующие осадки с **I**. Мешающее действие ряда элементов легко может быть устранено предварительным их отделением или применением соответствующих маскирующих агентов во время осаждения Fe^{3+}. Метод отделения Fe^{3+} с помощью **I** быстр и прост в выполнении и позволяет непосредственным взвешиванием выделенного осадка определять содержание Fe^{3+}. А. Немодрук

60808. Бензолфосфиновая кислота как аналитический реактив. Весовое определение трехвалентного железа. Б а н к с, С к у г (Benzenephosphinic acid as analytical reagnet. Gravimetric determination of ferric iron. B a n k s J a m e s E., S k o o g D. A.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 109—113 (англ.)

Бензолфосфиновая к-та (**I**) с Fe^{3+} образует малорастворимое соединение, в котором, на один ион Fe^{3+} приходится три аниона **I**. Метод весового определения Fe^{3+} с помощью **I** обладает рядом преимуществ перед классич. методом определения Fe^{3+} осаждением в виде $Fe(OH)_3$. Осадок быстро отфильтровывается, легко высушивается, негигроскопичен и имеет постоянный состав. Осаждение с помощью **I** более избирательно, чем осаждение в виде $Fe(OH)_3$. Так как осадок несколько растворим, то рекомендуется для анализа брать $\geqslant$10 *мг* Fe в 50 *мл*. Осаждение ведут из 0,1—1,0 н. минеральнокислых р-ров (HCl, H_2SO_4) при т-ре 80°. Избыток **I** должен составлять 50—100%. В этих условиях потери Fe составляют 0,1—0,2 *мг*. А. Немодрук

60809. Висмутиол-II как аналитический реактив. Часть I. Определение висмута. М а д ж у м д а р, Ч а к р а б а р т и (Bismuthiol II as an analytical reagent. Part I. Estimation of bismuth. M a j u m d a r A. K., C h a k r a b a r t t y M. M.), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 4, 262—269 (нем.)

Изучены условия определения Bi с помощью висмутиола-II (5-меркапто-3-фенил-2-тиол-1,3,4-тиодиазол-2-он) (**I**) в присутствии различных элементов. При определении Bi аликвотную часть анализируемого р-ра $Bi(NO_3)_3$ подкисляют азотной $\leqslant$0,3 н.), соляной $\leqslant$ 0,5 н.) или серной к-той ($\leqslant$1 н.), разбавляют до 250 *мл*, прибавляют по каплям при размешивании 0,5%-ный свежеприготовленный водн. р-р K-соли **I** до полного осаждения; осадок отфильтровывают через фарфоровый или стеклянный фильтр, промывают горячей водой и высушивают при 105—110°. Фактор пересчета 0,234. Определению Bi не мешают: Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Th^{4+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, UO_2^{2+}, редкоземельные элементы, Be^{2+}, Zr^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{2+}, Sa^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, щел. металлы, SO_4^{2-}, Cl^- и $C_2O_4^{2+}$. В присутствии тартрата или цитрата при pH 1,5—2,5 Bi^{3+} можно отделять от Ce^{4+}, As^{3+}, MoO_4^{2-} и WO_4^{2-}. Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+, Tl^+, Cd^{2+}, Pd^{2+} осаждают с помощью **I** при pH 6—8 в присутствии цитрата или тартрата и Bi^{3+} определяют затем в подкисленном фильтрате. Определению Bi^{3+} мешают F^-, PO_4^{3-}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Fe^{3+}, VO_3^-, CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-}. А. Зозуля

60810. α-Метоксифенилуксусная кислота как реактив для открытия иона натрия. Р и в, К р и с т о ф ф е л (Alpha-methoxyphenylacetic acid as reagent for detection of sodium ion. R e e v e W i l k i n s, C h r i s t o f f e l I v a n), Analyt. Chem., 1957, 29, № 1, 102—105 (англ.)

α-Метоксифенилуксусная к-та (**I**) образует с Na^+ малорастворимую кислую Na-соль $C_6H_5CH(OCH_3)$-$COOH \cdot C_6H_5CH(OCH_3)COONa$ и может применяться для качеств. открытия Na^+. **I** более избирательна, чем уранилацетаты Zn, Mg, Ni и Cu. Открытие Na^+ можно выполнять в присутствии больших кол-в Rb^+, NH_4^+, Mg^{2+}, 70-кратного кол-ва Li^+ и 150-кратного кол-ва K^+. Хлориды, сульфаты, нитраты и фосфаты не мешают. Cs^+ мешает. 1 *мл* анализируемого р-ра в пробирке смешивают с 3 *мл* р-ра **I** (к 133,3 *г* **I** добавляют 278 *мл* 1,08 н. водн. р-ра $(CH_3)_4NOH$ и разбавляют спиртом до 1 *л*) и помещают на 1 час в ледяную баню. Затем пробирку помещают в воду при 20° на 5 мин. При $\geqslant$0,3 *мг/мл* Na^+ выпадает белый осадок. А. Немодрук

60811. Фотометрическое определение лигандов с использованием влияния их комплексов с трех-

валентным кобальтом на окислительно-восстановительные индикаторы. **Ханкер, Мастер, Маттисон, Уиттен** (Colorimetric estimation of ligandsvia effect of their cobalt (III) complexes on redox indicators. Hanker Jacob S., Master Irwin, Mattison Louis E., Witten Benjamin), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 82—84 (англ.)

Образование комплексов Co^{2+} с некоторыми лигандами стабилизирует Co в 3-валентном состоянии, усиливая легкость окисления Co^{2+} в Co^{3+}. Некоторые из образующихся комплексов являются окислителями ввиду способности Co^{3+} быстро восстанавливаться, поэтому конц-ия лигандов в таких случаях может быть определена с большой точностью с использованием окисляющего действия комплексов на некоторые редокс-индикаторы (бензидин, *о*-дианазидин, *о*-толидин). Рассмотрена теория вопроса; предложен новый метод определения 1,2-бис (метилтио)-этана, дибутиламина и 2-диэтиламиноэтанола. А. Зозуля

60812. **Микротитрования этилендиаминтетраукусной кислотой. XVI. Определение ультрамикроколичеств металлов. Флашка, Садек** (Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XVI. Metallbestimmungen im Ultramikrobereich. Flaschka H., Sadek F.), Mikrochim. acta, 1957, № 1, 1—18 (нем.; рез. англ., франц.)

Разработаны ультрамикрометоды определения металлов титрованием их р-ров этилендиаминтетрауксусной к-той с применением наиболее распространенных комплексометрич. индикаторов. Показано, что титрование нескольких тысячных долей миллилитра 0,001 *М* р-ров солей ряда металлов, осуществляемое в объеме ~1 *мл*, отличается хорошей воспроизводимостью и точностью. Приведены примеры комплексометрич. ультрамикротитрования Mg, Ca, Mn, Zn и Cd с индикатором эриохромом черным Т; для Cu, Ni, Pb, Fe(3+) и Zn описано ультрамикротитрование с индикатором 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и для Bi и Th — с пирокатехиновым фиолетовым. Описаны необходимые для ультрамикротитрования приборы и оборудование. Показана необходимость проведения в ряде случаев (особенно при определении Mg и Ca) глухого опыта. Рассмотрена ошибка стекла, и указаны методы ее устранения. Сообщение XV см. РЖХим, 1956, 71899. А. Немодрук

60813. **Комплексометрия. XII. Энтаметрическое определение марганца. XIII. Маскирование ионов четырехвалентного титана. Вебер** (Chelatometrie. XII. Entametrische Manganbestimmungen. XIII. Zur Maskierung von Titan (IV)-Ionen. Wehber Peter), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 2, 122—124; № 3, 182—185 (нем.)

XII. Показана возможность определения Mn^{2+} прямым титрованием комплексоном III (I) в аммиачном буферном р-ре (pH ~ 8) в присутствии эриохром черного Т (II) или эриохром красного В (III) в качестве индикаторов. К 80—100 *мл* слабокислого р-ра Mn^{2+} прибавляют 50 *мг* аскорбиновой к-ты, 0,5—0,7 *г* NH_4Cl или NH_4F, 2—3 *мл* 10%-ного NH_4OH и индикаторную смесь (1 вес. ч. II + 100 вес. ч. NaCl или 1 вес. ч. III + 100 вес. ч. NaCl) и титруют при 18° 0,1 *М* р-ром I до перехода окраски от красной к синей (в случае II) или от красной к желто-зеленой (в случае III). Mg^{2+} (10 *мг*) маскируется фторидом аммония и не мешает, в то время как присутствие 20 *мг* Ca^{2+} приводит к заниженным результатам. Ba^{2+} осаждают в виде $BaSO_4$. Cu^{2+} маскируют при помощи KCN.

XIII. Показана возможность маскирования $Ti(^{4}+)$ перекисью водорода (при pH ~ 10) в присутствии I и II. Применимость этого способа маскирования $Ti(^{4}+)$ проверена при комплексометрич. определении Zn. К 80—100 *мл* кислого р-ра, содержащего Zn^{2+} и TiO^{2+}, добавляют 2—3 *мл* 30%-ной H_2O_2, 2 н. NaOH до изменения окраски р-ра из оранжевой в желтую (pH ~ 3,5), буферный р-р с pH 10 (35 *мл* 25%-ного NH_4OH + 5,4 *г* NH_4Cl + H_2O до 100 *мл*) до полного растворения $Zn(OH)_2$ и 70 *мг* индикаторной смеси (II : NaCl = 1 : 100), колбу переворачивают (при этом р-р вспенивается и окрашивается в красноватый цвет) и немедленно и быстро титруют при 20° 0,1 *М* р-ром I до изменения окраски до синей или зеленой. При длительном титровании необходимо добавление новых порций индикаторной смеси. Конц-ия Ti должна быть ≤ 100 *мг* Ti на 100 *мл* р-ра. Сообщение XI см. РЖХим, 1957, 37926. Л. Горин

60814. ***о*-Дитиолы в химическом анализе. Часть III. Реакция толуол-3,4-дитиола в ацетатной буферной среде и щелочных растворах. Толуол-3,4-дитиол, как реактив для меди, кобальта, железа (2+), сурьмы (5+) и таллия. Часть IV. Диацетилтолуол-3,4-дитиол, дибензоилтолуол-3,4-дитиол и комплексное соединение цинка с толуол-3,4-дитиолом. Кларк** (*o*-Dithiols in analysis. Part III. Reactions of toluene-3 : 4-dithiol in acetate buffer and alkaline solutions: toluene-3 : 4-dithiol as a reagent for copper, cobalt, Iron (2+), antimony (5+) and thallium. Part IV. Diacetyltoluene-3 : 4-dithiol, debenzoyltoluene-3 : 4-dithiol and the zinc complex of toluene-3 : 4-dithiol. Clark Robert E. D.), Analyst, 1957, **82**, № 972, 177—182; 182—185 (англ.)

III. Cu открывают по возникновению желтой окраски (1—6 γ/*мл*) или зеленой флуоресценции (> 6 γ/*мл*) при добавлении пиридина и толуол-3,4-дитиола (I) (не мешает даже CN^-); Co (0,1—3 γ/*мл*) — по образованию ярко-синей окраски при добавлении I в водно-пиридиновом или изоамилацетатном р-ре (мешает лишь присутствие больших кол-в Cu); Fe (0,2—3 γ/*мл*) — по образованию фиолетовой (Fe^{3+}) или красной (Fe^{2+}) окраски при добавлении I в ацетатном буферном р-ре в присутствии пиридина; Tl (20—30 γ/*мл*) — по образованию оранжевой окраски в присутствии 0,1—2 н. минер. к-ты, пиридина, KCN и I; Ni — по образованию желтой (2,5—10 γ/*мл*) или желто-зеленой (> 10 γ/*мл*) окраски в присутствии пиридина и I; Sb (5+) — по образованию ярко-красной окраски в присутствии пиридина и I (окрашенное соединение экстрагируется изоамилацетатом; мешают Ni, Co, Cu, Fe); Mn — по образованию интенсивной желто-зеленой окраски в присутствии пиридина, этилендихлорида и I; V — по образованию зеленой окраски, переходящей в синюю при добавлении I в ацетатном буферном р-ре и в коричневую — в щел. среде (окраска стабилизируется добавлением метилацетата или изоамилового спирта). Сульфиды Cu, Zn, Fe, Co, Mn растворяются в смеси I и пиридина с образованием характерно окрашенных р-ров. Cu, Co, Fe и Ni могут быть обнаружены при совместном присутствии.

IV. Описаны свойства и способы получения диацетилтолуол-3,4-дитиола (II), дибензоилтолуол-3,4-дитиола (III) и комплексного соединения Zn с I (IV). Показано, что II, III и IV можно использовать для получения I (приведены соответствующие методики синтеза). II и III гидролизуются щелочами (медленно — водн. р-ром пиридина и мгновенно — спирт. р-ром KOH) с образованием I и весьма устойчивы в кислых р-рах. IV применяется вместо I в кислых р-рах. При добавлении спирт. р-ра II к 0,002 *М* р-рам Pd(2+), Re(7+), Te(4+) и Se(4+) в среде 9—10 *М* HCl образуются окрашенные комплексные соединения: кирпично-красное в случае Pd (2—3 γ/*мл*), интенсивно зеленое в случае Re (0,5 γ/*мл*), желтое в случае

Te (5 γ/*мл*), красное переходящее в желтое в случае Se (20 γ/*мл*). III реагирует с Pd аналогично II, с Se дает красное окрашивание лишь через 30—60 сек., а с Re и Te не образует окрашенных комплексных соединений. Следовательно, II является довольно специфичным реактивом для Pd (2+). Часть II см. Analyst, 1937, **62**, 661. Р. Моторкина

60815. **Применение ионообменников в аналитической химии. Сообщение V. Константы элюирования «последних следов». Сообщение VI. Зависимость константы элюирования от концентрации элементов. Сообщение VII. Возможности количественных разделений и их применение к практическим проблемам. VIII. Обзор общих принципов работы. Енцш** (Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. V. Mitteilung. Die Elutionskonstanten der «letzten Spuren». VI. Mitteilung. Die Abhängigkeit der Elutionskonstanten von der Elementkonzentration. VII. Mitteilung. Quantitative Trennungsmöglichkeiten und ihre Anwendung auf praktische Probleme. VIII. Mitteilung. Zusammenfassung der allgemeinen Arbeitsprinzipien. Jentzsch D.), Z. analyt. Chem., 1955, **148**, № 5, 321—324; 325—333; 1956, **150**, № 4, 241—250; **152**, № 1—3, 134—146 (нем.)

V. Определены константы элюирования «последних следов» E_l для Al, As, Ca, Co, Mg, Ni, Cd, Cu, Mn и Zn. Показано значение этих констант для оценки возможности разделения элементов.

VI. Изучена зависимость констант элюирования от конц-ии элемента в случае Zn, Cd и Cu.

VII. Уменьшением размера зерен ионообменника можно существенно упростить условия работы, в частности заметно уменьшить продолжительность разделения элементов. Указаны общие принципы решения вопроса о возможности колич. разделения элементов. Показана возможность колич. разделения многочисленных пар элементов на вофатите *L* 150. Приведены методики определения Cu, Zn и Pb в электролитном никеле, выделения и определения Zn и Pb в Cu-сланцах и аналогичных рудах, а также колич. разделения Ga и Sn (4+).

VIII. В систематич. форме обсуждаются опубликованные в пред. сообщениях условия проведения опытов, результаты измерений и возможности колич. разделений элементов в солянокислых р-рах на основном ионообменнике. Указаны новые случаи разделения ряда элементов. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 19485. В. Сазанова

60816. **Анализ неорганических соединений методом хроматографии на бумаге. Часть VIII. Разделение тионовых кислот с применением новой техники хроматографирования. Поллард, Мак-Оми, Джонс** (The analysis of inorganic compounds by paper chromatography. Part VIII. The separation of the thionic acids by a new paper-chromatographic technique. Pollard F. H., McOmie J. F. W., Jones D. J.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4337—4340 (англ.)

При хроматографич. разделении тионовых к-т (ТК) с помощью органич. р-рителя *трет*-бутиловый спирт — ацетон — вода — безводн. CH_3COOK (15 *мл* : 65 *мл* : : 20 *мл* : 0,5 *г*) возникают затруднения, связанные с образованием двойных пятен у некоторых ТК. Причиной этого явления служит разделение самого р-рителя в процессе хроматографирования на 2 подвижные фазы; граница раздела фаз (ГРФ) имеет R_f ~0,5 Ведущая из фаз имеет кислую р-цию (по метиловому оранжевому) и с нею движутся свободные ТК (образующиеся за счет частичного гидролиза K-солей ТК), а тыловая фаза имеет щел. р-цию и с нею движется негидролизованная часть K-солей ТК. Пятна, движущиеся с тыловой фазой, более четки, чем пятна, движущиеся с ведущей фазой. На основе этих наблюдений авторами разработана новая методика хроматографирования, названная ими «тылофазной хроматографией» и в которой преодолены указанные затруднения. Эта методика заключается в том, что смесь 0,1 н. свежеприготовленных р-ров ТК наносится на бумагу лишь после того, как в процессе предварительного элюирования в горизонтальном аппарате ГРФ пройдет начальную линию, расположенную на расстоянии (*d*) 5 или 7 *см* от места питания р-рителем. Для того, чтобы ГРФ сделать видимой в р-ритель вводят индикаторы бромкрезоловый пурпурный и феноловый красный, имеющие достаточно большие окончания R_f и переходы окраски в нужных областях pH (5,2—6,8 и 6,8—8,4 соответственно). Необходимая воспроизводимость положения ГРФ достигается предварительным насыщением атмосферы аппаратуры парами р-рителя. Так как при такой методике фронт ведущей фазы р-рителя достигает края бумаги, то величины R_f разделяемых ТК не могут быть измерены, вместо них измеряют абс. расстояния (в *см*) переднего и заднего краев пятен от начальной линии. Продолжительность процессов насыщения аппаратуры парами р-рителя, предварительного элюирования и собственно хроматографирования могут быть различными в зависимости от размеров аппаратуры, выбранного расстояния *d* и желаемой степени разделения. Полное разделение ТК достигается при следующем режиме: $d = 5$ *см*, продолжительность насыщения аппаратуры парами р-рителя 7,5 час., предварительного элюирования 14 час., хроматографирования 22,5 часа. Расстояние (в *см*) до ГРФ при этих условиях равно 20,5, а до заднего и переднего краев пятен анионов ТК — соответственно 0,8 и 1,8 для $S_2O_3^{2-}$, 11,5 и 13,1 для $S_3O_6^{2-}$, 20,5 и 23,5 для $S_4O_6^{2-}$, 27,2 и 30,5 для $S_5O_6^{2-}$, 33,6 и 36,5 для $S_4O_6^{2-}$. Открытие пятен производили опрыскиванием высушенных на воздухе хроматограмм 0,5 н. р-ром $AgNO_3$ с последующим нагреванием для разрушения неустойчивых Ag-солей ТК. После проявления хроматограммы промывали сначала в р-ре $Na_2S_2O_3$, а затем в воде для удаления избытка Ag в виде тиосульфатного комплекса. Чувствительность обнаружения пятен ТК значительно возрастает при рассматривании хроматограммы в УФ-свете. Часть VII см. РЖХим, 1957, 8375. А. Горюнов

60817. **Интерпретация величин площадей для количественного анализа в газо-жидкостной распределительной хроматографии. Браунинг, Уотс** (Interpretation of areas used for quantitative analysis in gas-liquid partition chromatography. Browning L. C., Watts J. O.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 24—27 (англ.)

Приборы двух типов, основанные на измерении теплопроводности (λ), с термисторами в качестве чувствительных элементов применены для анализа парообразных смесей H_2O-C_2H_5OH-этиловый эфир (104°), CCl_4-ацетон (104°), C_2H_5OH-$CHCl_3$ (75°) и CCl_4-$CHCl_3$ (60°) методом газо-жидкостной распределительной хроматографии. Использованы Cu-колонки диам. 6 *мм* длиной 120 *см*, содержащие целит Джонс-Маквиль 535 (34%), глицерин (40%) и трикрезилфосфат (26%) или огнеупорный кирпич Армстронг С 22 (50%), глицерин (30%) и 2-*бис*-(метоксиэтил)-фталат (20%). Скорость тока гелия 100 *мл/мин*. Исследована зависимость правильности результатов от метода интерпретации получаемых хроматограмм. Если различие λ между компонентами мало, то из площадей пиков вычисляют непосредственно конц-ию в вес.%, а не в мол.%. Если различие λ значительно, то полученные результаты неверны; но при введении эмпи-

рич. поправки, заключающейся в делении площадей на величину λ соответствующего компонента, получают довольно правильные результаты. Б. Анваер

60818. Комплексонометрические титрования с использованием комплекса меди с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в качестве индикатора. Фляшка, Абдине (EDTA titrations using copper-PAN complex as indicator. Flaschka H., Abdine H.), Chemist Analyst, 1956, **45**, № 3, 58—61 (англ.)

Анализируемый р-р нейтрализуют, прибавляют несколько капель насыщ. р-ра CH_3COONa и 50%-ную CH_3COOH до требуемой величины pH, 2—3 капли смеси равных объемов 0,1000 *M* р-ра $CuSO_4$ и 0,1000 *M* р-р комплексона III, затем 0,1%-ный р-р 1-(2-пиридиазо)-2-нафтола в этаноле до появления интенсивного фиолетового окрашивания, нагревают до кипения и титруют стандартным р-ром комплексона III до появления чисто желтого окрашивания от 1 капли титранта. Таким образом титруют Zn (pH < 4,5), Cd (pH < 4,5), Pb (pH 3—3,5), In (pH 2,5), Ga (pH 3—3,5), Hg^{2+} (pH 3—3,5), VO^{2+} (pH 3,5), Ni (pH > 3), Co (pH > 3). Названный индикатор позволяет проводить титрование в аммиачном р-ре при pH 10 некоторых из перечисленных металлов, а также Ca, Mg и Mn. В. Сазанова

60819. Спектральный анализ по методу испарения. Сообщение II. Определение примесей в соединениях тория и бериллия методом испарения в вакууме. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 17—22 (рез. англ.)

Принцип метода изложен в сообщении I (РЖХим, 1956, 47254). Пробу ThO_2 весом 50 *мг* нагревают 60 сек. при 1900° в вакууме. Испаряющиеся примеси оседают на торце Cu-электрода. Спектр возбуждают в разряде конденсированной искры ($L = 0,15$ *мгн*, $C = 0,012$ *μф*) при искровом промежутке 2 *мм* и фотографируют одновременно на кварцевых большом и среднем спектрографе и на стеклянном ИСП-51 с камерой ($F = 270$ *мм*). Продолжительность экспозиции 10 сек. Графики строят в координатах ΔS, $\lg C$, где ΔS — разность почернений аналитич. линий и фона, для определения бора вводят внутренний стандарт-Au (линия 2675 A), для Cu применяют графитовые электроды. Эталоны готовят из очищенного возгонкой ThO_2 при дозировании р-ров примесей в виде нитратов (B вводят в виде буры). Аналитич. линии (в A) и чувствительность анализа примесей (в %) Li 6707,8—$1 \cdot 10^{-5}$, Be 3130,4 и 3131,07—$1 \cdot 10^{-5}$, B 2496,8—$1 \cdot 10^{-5}$, K 7698,98 и 7664,9—$1 \cdot 10^{-3}$, Mn 2576,1—$1 \cdot 10^{-5}$, Cr 2835,5 и 2843,2—$1 \cdot 10^{-5}$, Co 2378,7 и 2369,8—$5 \cdot 10^{-5}$, Ni 2316,04 и 2394,51—$5 \cdot 10^{-4}$, Cu 3247,5—$2 \cdot 10^{-4}$, Zn 2502,0 и 2557,9—$1 \cdot 10^{-3}$, Fe 2382,0—$2 \cdot 10^{-3}$, Na 5895,9—$1 \cdot 10^{-3}$. Чувствительность для Na ограничена загрязнением воздуха, для Fe — загрязнением электродов. Для анализа BeO пробу весом 30 *мг* нагревают 90 сек. при 1800°. Спектр возбуждают аналогично с Th и фотографируют на большом спектрографе. Аналитич. линия: B 2496,7 A, чувствительность $3 \cdot 10^{-5}$%. Вероятная ошибка анализов ±15%. Указанная чувствительность соответствует конц-иям, дающим величины *S* на прямолинейной части характеристич. кривой. Наличие какой-либо испаримой примеси при конц-иях ⩾ 1% резко снижает чувствительность метода. Г. Кибисов

60820. Влияние состава проб в пламенной спектрофотометрии. Фукусима, Сигемото, Като, Отодзаи (A relationship between interfering substances in flame spectrophotometry. Fukushima Shouzow, Shigemoto Misako, Kato Isao, Otozai Kiyoteru), Mikrochim acta, 1957, № 1, 35—70 (англ.; рез. нем., франц.)

Влияние состава проб на интенсивность линии определяемого элемента выражается либо в непосредственном наложении постороннего излучения на регистрируемую линию, либо в усилении или ослаблении излучения самой линии определяемого элемента. Изучено влияние посторонних компонентов (к-т, солей, органич. соединений) на интенсивность излучения резонансных линий **Li, Na, K, Rb, Cs, Ca и линии** Ba 8730 A в солянокислом р-ре, пользуясь для возбуждения спектров кислородно-ацетиленовым пламенем. Интенсивность излучения регистрировали на кварцевом спектрофотометра Бекмана с фотоумножителем. Сравнение градуировочных графиков в логарифмич. масштабе, полученных для чистых в-в по ур-нию $I = f(C)$ и в присутствии постороннего компонента $I = f^*(C)$, указывает на возможность совмещения графиков путем комбинированного переноса одного из графиков параллельно оси абсцисс на величину $\lg 1/m$ и параллельно оси ординат на $\lg n$. Операция совмещения («правило логарифмического переноса») соответствует, таким образом, аналитич. зависимости $I = f^* (C) = nf(mC)$. Возможность подбора таких значений *m* и *n*, которые дают графики, хорошо совпадающие с эксперим. точками, указывает на справедливость данного соотношения. Из 87 различных примеров, рассмотренных в работе, только 18 (для Cr, Ca и Ba) не удовлетворяют этому правилу. Значения *m* колеблются от 0,17 до 5,3; значения *n* лежат в пределах 0,2—7,6. Авторы указывают, что значения характеристич. параметров *m* и *n* определяются как составом образца, так и условиями возбуждения. Исследование характера изменения этих параметров может дать ценные сведения о механизме взаимного влияния элементов на возбуждение спектров. Б. Львов

60821. Флуориметрия. II. Использование коротковолнового ультрафиолетового излучения для аналитических целей. Эйзенбранд, Пфейль (Beiträge zur Fluorimetrie. II. Über die Verwendung kurzwelligen Ultravioletts zu analytischen Zwecken. Eisenbrand J., Pfeil D.), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 3, 167—170 (нем.)

Установлено, что наблюдение хроматограмм в УФ-свете при 253,7 *мμ* позволяет открывать многие соединения, которые не обнаруживают светопоглощения при 366 *мμ*. $NaNO_3$, NaJ, $NaNO_2$ и $Na_2S_2O_3$ при 253,7 *мμ* дают темно-синие пятна (при использовании дополнительного светофильтра OG 4 — серо-черные). Na_2SO_4, NaCl, NaBr и Na_2HPO_4 в указанных условиях темных пятен не дают. Аналогичным образом открывают аскорбиновую к-ту, этилванилин, бензидин, кофеин, мочевину, креатинин, нуклеинат Na, теобромин, тригонелин, ванилин, сернокислый анилин, бензойную к-ту, дифенилгидантоинат Na, флороглюцин, пирогаллол, резорцин и тирозин. Флуоресцирующие в-ва при 253,7 *мμ* дают светлые пятна. Салициловая к-та при 253,7 *мμ* обнаруживается в кол-ве 0,01 γ, тогда как при 366 *мμ* открываемый минимум составляет лишь 0,3 γ. Изучена зависимость величины светопоглощения в УФ-области от длины волны для салициловой к-ты (в спирт. и водн. р-рах pH 7) и салицилата Na (в водн. р-ре, pH 12). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 3906. Л. Горин

60822. Подготовка проб для качественного анализа методом инфракрасной микроспектроскопии. Блэк, Марджерум, Уайман (Sample handling for qualitative infrared microspectroscopy. Black E. D., Margerum J. D., Wyman G. M.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 169—170 (англ.)

Для анализа нелетучих жидкостей предложено пользоваться тонкими свободными пленками, получаемыми в углублениях, высверленных или вырезан-

ных в стеклянных пластинках. В углубление (диам. ~0,5 *мм*) стеклянной пластинки вводили 4 *μл* 0,4%-ного р-ра *н*-децилового спирта в CCl_4, испаряли р-ритель, и полученную пленку спирта употребляли для измерений. Аналогичным способом (на подложке из тефлона) получена пленка бензилбензоата. Эффективная толщина обеих пленок составляла 0,04 *мм*, а кол-во анализируемой жидкости 0,02 *μл*. Для анализа летучих жидкостей и р-ров предложено пользоваться кюветами «сэндвич» из KBr; порошкообразный KBr уплотняли в матрице для таблетирования, на поверхности прессованного порошка помещали 2 петли из Pt-проволоки (диам. ~1 и 4 *мм*) и покрывали их сверху таблеткой KBr. После прессования полученную таблетку разрезали бритвой по месту петель и получали разъемную микрокювету. В качестве смазки для обеих половинок кюветы употребляли полиэфирную смолу или смесь глицерина с бентонитом. В качестве р-рителя употребляли бромоформ. Проведены опыты с р-рами этилпропионата, изомасляного альдегида и азобензола в бромоформе; для выполнения анализа достаточно ~0,08 *μл* р-ра. Т. Леви

60823. Микрогазометрический анализ. III. Анализ газовых смесей. Лазаров, Дикшит (Microgasometric analysis. III. Analysis of gas mixtures. Lazarow Arnold, Dikshit P. K.), Lab. Invest., 1957, **6**, № 1, 65—76 (англ.)

Описанная ранее аппаратура для микрогазометрич. анализа крови и лимфы (РЖХим, 1956, 4301) применена для анализа газовых смесей. Анализируемую пробу газа, введенную в реакционную камеру, приводят к стандартным условиям пониженного давления и т-ры, и результирующее изменение объема регистрируют по шкале прибора. Выбором стандартного пониженного давления создают такое изменение объема, которое точно в 10 раз превышает объем газа в реакционной камере в стандартных условиях. Стандартное пониженное давление, зависящее от т-ры и барометрич. давления, определяют ежедневным опытом с известным объемом воздуха, вводимого в индикаторную камеру. Погрешность определения ≤1% от теоретического. Сообщение II см. РЖХимБх, 1956, 6262. Т. Леви

60824. Применение антикатализа в аналитической химии. Определение следов серебра и ртути с использованием системы сульфат четырехвалентного церия — арсенит натрия — йодид натрия. Предварительное сообщение. Браун (Utilisation de l'anticatalyse dans la chimie analytique. Dosage des traces d'argent et de mercure avec le système sulfate cérique — arsénite de sodium — iodure de sodium. (Communication préliminaire). Braun Tiberius E.), Mikrochim. acta, 1957, № 1, 128—130 (франц.)

Установлено, что антикаталитич. эффект, обусловленный добавлением Hg и Ag к описанным ранее системам (Chaney A. L., Industr. and Engng Chem., Analyt. Ed., 1940, **12**, 179), пропорционален кол-ву антикатализатора. Для оценки антикаталитич. эффекта Hg и Ag на лист фильтровальной бумаги, центральная часть которого разрезана на полосы, наносят капли р-ра с содержанием 0,5 γ J^-, подсушивают и наносят идентичные объемы р-ра, содержащего Ag или Hg (0,005—0,05 γ). Хроматограмму сушат, подвешивают в камере, край ее погружают в смесь р-ров сульфата 4-валентного Ce и арсенита Na (10 *г* сульфата церия-аммония растворяют в 100 *мл* горячей H_2SO_4 и фильтруют (р-р А); 5 *г* As_2O_3 растворяют в 7 *мл* 30%-ного NaOH и разбавляют серной к-той до 100 *мл* (р-р В); смешивают р-р А и р-р В и 1 н. H_2SO_4 в отношении 1 : 1 : 2,5), после перемещения фронта жидкости почти до края хроматограммы последнюю сушат и оценивают величину окрашенных в желтый цвет (Ce^{4+}) и бесцветных зон при освещении лампой Вуда. Длина бесцветных зон прямо пропорциональна кол-ву введенного антикатализатора. И. Каринская

60825. Новые применения высоковольтного электрофореза. Виланд, Пфлейдерер (Neuere Anwendungen der Hochspannungselektrophorese. Wieland Th., Pfleiderer G.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 6, 199—204 (нем.)

При условии устранения нижеперечисленных источников ошибок, для разделения смесей ранее описанным методом высоковольтного электрофореза с охлаждением (РЖХим, 1956, 36340) можно использовать различные сорта бумаги: ватман № 1, Шлейхер — Шюлль 2045 a g 1, MN 219, 2043 b Mg 1, MN 214, а также картон MN 827 и 866. Промыванием водой и р-ром 8-оксихинолина бумагу нужно освободить от органич. и неорганич. загрязнений. Следует избегать слишком сильного охлаждения, повреждения бумаги кончиком капилляра, нанесения посторонних р-рителей с отличными от применяемого буфера электрич. свойствами, большого кол-ва солей, использования непригодных буферных смесей (БС). Наилучшую БС готовят смешением муравьиной к-ты, уксусной к-ты, пиридина и воды. Для характеристики различных аминокислот рекомендуется величина отношения их перемещения при электрофорезе к перемещению аланина; подобно R_f она сохраняет постоянное значение. Описываемый метод применен для разделения окси- и аллооксипролина при pH 1,9 и напряжении (H) 50 *b см*$^{-1}$, для изучения взаимодействия диазометана с солями различных аминов и неорганич. к-т, для разделения смесей гидрохинона, пирокатехина, резорцина и пирогаллола в боратных р-рах, для разделения β-нафтол-карбоновых к-т на бумаге ватман № 1, с использованием БС из пиридина, CH_3COOH и воды с pH 6,5 (при H 45 *в см*$^{-1}$), для очистки P^{32} от радиоактивных загрязнений, для определения радиоактивного аденозинтрифосфата в присутствии радиоактивного пирофосфата, для отделения Sr^{90} от Y^{90}, для разделения смеси энзимов, нанесенной на слой крахмала, замешанного на вероналсодержащей БС в pH 8,6. Н. Полянский

60826. Применение радиоактивных изотопов в количественном анализе. Лаврухина А. К., Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 3, 296—303

Обзор. Библ. 86 назв. Л. Сазонов

См. также: Газовый анализ 60991. Экстракция 60987. Диффузионные методы 60994. Газовая хроматография 60981, 60982. Хроматография на бумаге 60983, 60984. Электрохимич. методы анализа 60242—60246. Измерение pH 60978. Полярография 60979. Кулометр. 60980. Магнитные методы анализа 60995. Потенциометрич. титрование 60996. Оптич. методы 60988, 60989, 60990. Сцинциляционный счетчик для бумажных хроматограмм 60985, 60986.

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

60827. Раздельное хроматографическое выделение натрия и калия при анализе стекол. Щипакина Н. К., Немировская Е. М., Сенявин М. М., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 70—77 (рез. англ.)

Разработано 3 варианта хроматографич. метода выделения Na и K и последующего их определения. 1. Хроматографич. выделение суммы Na и K из смеси с последующим определением K весовым методом в виде хлороплатината или кобальтинитрита, а Na — по разности. 2. Хроматографич. выделение суммы Na

и K из смеси с последующим хроматографич. разделением Na и K и весовым определением каждого из них. 3. Прямое хроматографич. выделение Na и K из смеси с последующим весовым их определением. Показано, что применение метода хроматографии значительно сокращает время анализа; наиболее пригодным для выделения Na и K является катионит РФ. Навеску стекла разлагают смесью HF и H_2SO_4, удаляют SiF_4, выпаривают, сухой остаток растворяют в дистил. воде, фильтруют, упаривают до объема 3—4 *мл* и вводят в колонку (длина 12,5, высота 700 *мм*) с катионитом РФ (40 *г*), предварительно переведенным в H-форму обработкой 2 н. HCl и промытым водой. Процесс хроматографич. разделения контролируют методом радиоактивных индикаторов и по электропроводности р-ра. Раздельное вымывание Na и K из колонки производят 0,1 н. р-ром HCl. Проанализированы стекла марок 3С-4, С-88-8, С-88-13; полученные результаты хорошо совпадают с результатами хим. анализа. Наиболее удобным является 3-й способ (средняя относительная ошибка 3%), принятый для анализа стекла в лаборатории Электролампового з-да. Р. Моторкина

60828. Влияние способа разложения алюмосиликатов и присутствия некоторых мешающих ионов на результаты фотометрического определения натрия и калия. Войнович, Дебра (Influence du mode d'attaque des silico-alumineux et de la présence d'ions perturbateurs sur l'analyse photometrique du sodium et du potassium. Voinovitch I., Debras J.), Bull. Soc. franç. céram., 1956, № 32, 29—39 (франц.; рез. англ., нем.)

Инструментальные ошибки (ошибки, зависящие от фильтров, призмы, распылителей, горелок, пламени и т. д.) пламеннофотометрич. определения Na и K в глине, шамоте и полевом шпате весьма незначительны. При разложении указанных в-в различными смесями HF с H_2SO_4, HNO_3 и H_3BO_3 не всегда получаются одинаковые результаты. Изучены способы устранения мешающего влияния Ti, Fe, Mn, SiO_2, Li, B, NH_4^+, SO_4^{2-} и Cl^-. Al_2O_3 и NH_4Cl ослабляют излучение Na и особенно K; Ca усиливает излучение Na, но не влияет на излучение K; Mg не влияет или несколько ослабляет излучение Na и K. Пламеннофотометрич. метод анализа быстр и достаточно точен. Резюме авторов

60829. Количественное определение калия тетрафенилборнатрием. Либер (Die quantitative Bestimmung von Kalium mit Natriumtetraphenyloborat. Lieber W.), Zement-Kalk-Gips, 1957, **10**, № 2, 61—62 (нем.; рез. англ., франц.)

Указывается на возможность точного определения калия осаждением при помощи $Na[B(C_6H_5)_4]$. Определение заканчивают титрованием. А. Бусев

60830. Потенциометрическое титрование с ферри-ферроцианидным электродом. 1. Определение меди. Теодорович И. Л., Андреева М. А., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 100—104 (рез. англ.)

Изучено потенциометрич. титрование Cu^{2+} ферроцианидом K (I) в аммиачной среде с ферри-ферроцианидным электродом по ранее описанной методике (РЖХим, 1954, 23956). В качестве нуль-инструмента применен самонивелирующийся зеркальный гальванометр (чувствительность 200 *мм*/μа). Объем титруемого р-ра ~25 *мл*. Р-р NH_4OH прибавляют до выпадения осадка $Cu(OH)_2$, затем добавляют некоторый избыток NH_4OH, избегая полного растворения $Cu(OH)_2$; титруют 0,075 *М* р-ром I. Относительная ошибка ⩽0,7%. Титрованию Cu^{2+} не мешают KJO_3, K_2CrO_4, $NaBrO_3$, $KClO_3$, Fe^{3+} и Sn^{4+}. Присутствие в р-ре 1,25—1,50 *г* NH_4NO_3 при определении 0,1122 *г* Cu и 2,5 *г* NH_4NO_3 при определении 0,2238 *г* Cu не влияет на кол-во необходимого для титрования р-ра I, однако скачок потенциала при этом становится менее резким. Присутствие иона NH_4^+ в ряде случаев заметно предупреждает соосаждение других катионов. А. Немодрук

60831. Определение и отделение меди в продуктах металлургического производства. Статис (Determination and separation of copper in metallurgical products. Stathis E. C.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 21—24 (англ.; рез. нем., франц.)

Метод Риво для отделения и определения Cu в виде $Cu_2(SCN)_2$ в продуктах металлургич. произ-ва изменен путем применения аскорбиновой к-ты в качестве восстановителя Cu^{2+} в азотнокислом р-ре. Хорошие результаты получаются легко и быстро. Метод применим к ряду продуктов металлургич. произ-ва. В. Сазанова

60832. Определение меди в горючих маслах и других нефтепродуктах. Залл, Мак-Майкл, Фишер (Determination of copper in fuel oil and other petroleum products. Zall David M., McMichael Ruth E., Fisher D. W.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 88—90 (англ.)

Для определения Cu в нефтепродуктах использован некупроин (2,9-диметил-1,10-фенантролин) (I), дающий с Cu окрашенное комплексное соединение. Метод позволяет проводить определение непосредственно в исследуемой пробе, растворенной в $CHCl_3$ без предварительного озоления и экстрагирования. К хлороформному р-ру анализируемого в-ва прибавляют 10 *мл* р-ра I (растворяют по 1 *г* I и гидрохинона в 1 *л* изопропилового спирта), разбавляют хлороформом до определенного объема и выдерживают 0,5 час. Параллельно ведут глухой опыт (без р-ра I). Кол-во Cu в пробе определяют спектрофотометрированием анализируемого р-ра при 454 *м*μ с использованием р-ра глухого опыта в качестве р-ра сравнения. Получены результаты, сравнимые с результатами ранее известных методов. Е. Мильвицкая

60833. Определение малых количеств бериллия некоторыми оксихинонами. Пржевальский Е. С., Белявская Т. А., Головина А. П., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 1, 191—196

Показана возможность применения хинизарина (I), 5,8-дихлорхинизарина (II), нафтазарина (III), 1-амино-4-оксиантрахинона (IV) и 1,4,5,8-тетраоксиантрахинона (V) для фотометрич. определения Be. I, II при pH ~8, III при pH 5,57 образуют с Be комплексные соединения с максимумом светопоглощения при 533 *м*μ. При помощи I определяют 10—60 γ/*мл* Be (по калибровочной кривой), при помощи II 1—100 γ/*мл* Be (метод стандартных серий), при помощи III 5—40 γ/*мл* Be (по калибровочной кривой). Определение Be при помощи I и II Mg не мешает, при помощи III — мешает. Комплексное соединение Be с IV (pH ~8) имеет максимум светопоглощения при 574 *м*μ. Методом стандартных серий определяют 5—10 γ/*мл* Be. V при pH 5,57 образует с Be комплексное соединение, пригодное для определения 0,1—10 γ/*мл* Be. Mg не мешает. Во всех случаях определению Be мешает Al, но при соотношении Be : Al, равном 1 : 100, влияние Al можно устранить добавлением комплексона III. Разработан также более чувствительный (по сравнению с колориметрическим) метод визуального определения 0,1—100 γ Be по флуоресценции указанных комплексных соединений в УФ-лучах (лампа ПРК-2, светофильтр УФС-3). Определение выполняют методом стандартных серий с I, II и IV при pH ~8, с III и V — при pH 5,57. Влияние Al устраняют добавлением комплексона III. В. Лукьянов

60834. Определение бериллия в титановых сплавах. Кавингтон, Майлс (Determination of beryllium in titanium alloys. Covington L. C., Miles M. J.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 11, 1728—1730 (англ.)

Навеску сплава 5 *г* растворяют в HCl (1 : 1) или H_2SO_4 (1 : 4), охлаждают и разбавляют до 100 *мл*. Отбирают аликвотную порцию, содержащую 0,05—0,6 *мг* Be и ≤100 *мг* Ti, ≤5 *мг* Mg, ≤20 *мг* Ca, ≤10 *мг* Fe и ≤35 *мг* Al, разбавляют до ~15 *мл* и добавляют 15 *мл* 3%-ной H_2O_2 и 5 *мл* 12%-ного р-ра 4-замещенной Na-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты. При помощи 2 н. NaOH или 2 н. HCl pH р-ра доводят до 5,5. Р-р выдерживают 5 мин., прибавляют 10 *мл* буферного р-ра (116 *г* лимонной к-ты, 58,7 *г* безводн. буры, 216 *г* NaOH растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*), выдерживают 5 мин., добавляют точно 10 *мл* р-ра *п*-нитробензолазоорцина (0,150 *г* красителя растворяют в 500 *мл* 0,1 н. NaOH при перемешивании механич. мешалкой в течение 5 час. и фильтруют через асбестовую массу; при хранении в склянке из красного стекла р-р устойчив в течение 1 месяца), разбавляют до 100 *мл*, выдерживают 10 мин. и спектрофотометрируют на спектрофотометре Бекмана при 515 *мμ*. Описанным методом определяют 0,03—2,0% Be с удовлетворительной точностью. В. Лукьянов

60835. Спектральный метод количественного определения бериллия в рудах и минералах. Алексеева В. М., Русанов А. К., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 23—29 (рез. англ.)

Для создания одинаковых условий испарения проб разного валового состава и стабилизации т-ры дуги пробу разбавляют в отношении 1 : 5 буферной смесью, состоящей из 5 ч. $SrSO_4$, 2 ч. полевого шпата и 5 ч. угольного порошка. В буферную смесь вводят также 3,6% $BaCO_3$ и 11% V_2O_5. Пробы и эталоны набивают в угольные электроды, заточенные в виде цилиндров диам. 3 и длиной 10 *мм* и имеющие отверстие глубиной 8 и диам. 1,5 *мм*. Электроды располагают горизонтально с промежутком в 4 *мм*. Спектр возбуждают в дуговом разряде переменного тока при 15 *а* и фотографируют на среднем спектрографе при неизменном дуговом промежутке. Цель освещают участком пламени дуги, расположенным на 2,5—3 *мм* выше центра дугового промежутка. Градуировочные графики в координатах ΔS, $\lg C$ строят по линиям: Be 2348,6 — Ba 2347,5 и Be 2650,4 — Ba 2347,5 А для конц-ий 0,002—0,5% Be. Ошибка анализа ±6%. Для экспресс-анализа с выдачей результатов через 25 мин. применяют метод фотометрич. интерполирования (аналитич. линии (в А): Be 2650,4 — V 2654,0 и Be 2348,6 — Ba 2347,5). Аналитич. пару Be — V можно применять лишь при неизменном составе проб. Ошибка экспресс-анализа ± 10%. Г. Кибисов

60836. Нефелометрическое определение кальция и магния с помощью нафталгидроксамата натрия. Бек, Берли (Nephelometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium mit Natriumnaphthalhydroxamat. Beck G., Berli W.), Mikrochim. acta, 1957, № 1, 24—29 (нем.; рез. англ., франц.)

Нафталгидроксамат Na (I) осаждает Ca с образованием мелкокристаллич. осадка нафталгидроксамата Ca (II). Защитные коллоиды стабилизируют суспензию II, что позволяет определять Ca нефелометрически. Нефелометрич. метод оказался особенно пригодным для определения Ca в сыворотке, так как при комплексометрич. определении Ca конечная точка определяется с большим запозданием в связи с тем, что Ca в сыворотке, по-видимому, находится не в ионогенном состоянии. Кроме того, в данном случае белковые в-ва сыворотки сами являются защитными коллоидами. Фотометрирование производят через 3 мин. после добавления р-ра I. Чувствительность р-ции 0,1 γ/*мл* Ca. Mg с I образует желтый хлопьевидный осадок; чувствительность р-ции 5 γ/*мл* Mg. Для определения Ca и Mg при совместном присутствии их осаждают прибавлением I, затем осадок обрабатывают 1%-ным р-ром нитрилотриацетата аммония (или комплексона III); Mg переходит в р-р, в Ca остается в осадке в виде II. Так как при этом образуется нафталгидроксамат аммония, окрашенный в желтый цвет, то для фотометрирования II применяют синий светофильтр. Интенсивность желтой окраски фильтрата пропорциональна содержанию Mg. А. Немодрук

60837. Колориметрическое определение бора в растениях, почве и минеральных удобрениях. Дудинь М. М. (Bora kolorimetriskā noteikšana augos, augsnē un mākslīgos mēslos. Dūdinš M. M.), Latv. PSR zinātņu akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 1, 41—53 (лат.; рез. русск.)

При определении B в растениях озоление ведут в отсутствие щелочей (сначала при 200°, в конце при 500—550°), золу обрабатывают (2 часа) 0,1 н. р-ром HCl и р-р фильтруют. К 1 *мл* нейтр. или нейтрализованного по фенолфталеину р-ра добавляют 4 *мл* реактива (2 *г* порошка корней *Curcumae longa* заливают 96%-ным C_2H_5OH (495 *мл*), насыщ. щавелевой к-той, ч рез 24 часа фильтруют и к фильтрату добавляют 5 *мл* конц. HCl), выпаривают при 55 ± 3°, остаток выдерживают 15 мин. на водяной бане, растворяют в 96%-ном C_2H_5OH, фильтруют или центрифугируют, разбавляют до определенного объема и колориметрируют. 548 γ/*мл* Fe^{3+}, 0,26 *мг*/*мл* HNO_3 и F^- (при соотношении $B : F^- > 1 : 1000$) мешают; Fe отделяют при помощи 8-оксихинолина. Для определения B в удобрениях навеску 1—3 *г* растворяют в воде или 2 н. HCl, фильтруют, к аликвотной порции р-ра (0,25—60 *мг* B) прибавляют NaOH для нейтр-ции, выпаривают, остаток растворяют в 10 *мл* реактива (10 *г* порошка корней *Curcumae longa* экстрагируют 24 часа 96%-ным C_2H_5OH (100 *мл*), к фильтрату добавляют 300 *мл* C_2H_5OH и 100 *мл* 60%-ной H_3PO_4) и колориметрируют. И. Каринская

60838. Серийное определение бора в почвах экстрагированием горячей водой по методу Бергера и Троуда. Мюллер (Serienmäßige Borbestimmung in Böden mittels der Heißwasserextraktion nach Berger und Truog. Müller F. W.), Landwirtsch. Forsch., **1957, 10, № 1, 32—35 (нем.; рез. англ., франц.)**

25 *г* воздушно-сухой почвы вносят в колбу иенского стекла с 50 *мл* воды и кипятят 5 мин. с обратным холодильником; после охлаждения прибавляют 4 капли ~4 н. р-ра $CaCl_2$ и центрифугируют или фильтруют в сосуд из полиэтилена. К 400—500 *мг* $(NH_4)_2S_2O_8$ добавляют 2,5 *мл* полученной вытяжки, вводят 12,5 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают ~1 час. при 100—110°, к прозрачной жидкости добавляют ~150 *мг* $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и выдерживают ~1 час. при 100—110°. Охлаждают, вводят 5 *мл* реактива на основе диантримида (0,5 *г* препарата в 1 *л* конц. H_2SO_4), выдерживают 5—6 час. при 70° и фотометрируют в 2-*см* кювете при 615 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения H_2SO_4. При ≤2,5 γ B в 2,5 *мл* р-ра закон Бера выполняется. Содержание B (*мг*/*кг*) вычисляют по ф-ле $x = (E - EB) \cdot F$, где $F = 0{,}8/E_1$, E_1 — средняя экстинкция из расчета на 1 γ B, E — экстинкция экстракта, EB — экстинкция при контрольном опыте. И. Каринская

60839. Спектрофотометрическое определение алюминия в титане и титановых сплавах. Банерджи (Spectrophotometric determination of aluminum in titanium and titanium alloys. Banerjee Dilip K.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 55—60 (англ.)

Описан сравнительно быстрый спектрофотометрич. метод определения Al в титане и Ti-сплавах с использованием алюминона, пригодный для серийного анализа. При 0,1—1% Al применяют обычную спектрофотометрию, а при 1—10% Al — дифференциальную спектрофотометрию. Изучены различные варианты метода и мешающее влияние элементов. При проверке

метода на искусственно составленных смесях получены удовлетворительные результаты. А. Зозуля

60840. **Изучение разделения редкоземельных элементов при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты. Фюже** (Contribution à l'étude de la separation des terres rares par l'acide ethylenediaminetetraacetique. Fuger J.), Bull. soc. chim. belges, 1957, 66, № 1-2, 151—168 (франц.; рез. англ.)

При тщательном регулировании pH элементы Y, Eu, Pm, Nd, Pt и Ce могут быть разделены на катионообменной смоле дауэкс-50 путем элюирования комплексоном III (I). Редкоземельные элементы группы Y вследствие большой устойчивости их комплексов с I и малой растворимости I в указанных условиях не разделяются. Для разделения Lu, Tm, Ho, Y, Tb, Cd, Eu автор предлагает производить элюирование р-рами готовых комплексонатов тех же металлов. Это позволяет увеличить коэф. распределения, не снижая фактора разделения. Эксперим. результаты совпадают с теоретич. расчетами. Определена константа нестойкости комплекса Pm с I, равная $10^{-16,75}$. М. Пасманик

60841. **Аскорбинометрическое определение четырехвалентного церия. Ях, Пачовский, Свах** (Beitrag zur ascorbinometrischen Cer (IV)-Bestimmung. Jach Zdeněk, Pačovský Jiří, Svach Miloš), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 3, 185—187 (нем.)

Метод основан на титровании Ce ($^{4}+$) р-ром аскорбиновой к-ты (I) в присутствии хлоргидрата вариаминового синего в качестве индикатора. К анализируемому р-ру добавляют 30 *мл* буферного р-ра с pH 2 (3,646 *г* HCl, 7,505 *г* глицина и 5,85 *г* NaCl в 2 *л* воды), 0,2 *г* индикатора (смесь хлоргидрата вариаминового синего с NaCl в соотношении 1 : 300) и титруют 0,01 н. р-ром I .(I растворяют в 0,1 н. HCl, 0,8806 *г/л*; р-р защищают от действия воздуха при помощи парафинового масла; титр устанавливают по $NH_4Fe(SO_4)_2$) до исчезновения фиолетово-синего окрашивания. Определению Ce ($^{4}+$) мешают Hg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, J^-, JO_3^- и ClO_3^-. Л. Горин

60842. **Спектрографическое определение германия в золах углей. Арнаутов Н. В.,** Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 1, 49—52

На Cu-стержень, заточенный на усеченный конус, надевают Cu-трубку с внутренним диам. 3 *мм* и высотой 5 *мм*. В образовавшийся канал помещают смесь угольной золы и порошка спектрально чистого угля в отношении 1 : 2 в кол-ве 25—30 *мг*. В пробу вводят 2% Cd в виде CdJ. Верхним электродом служит заточенный на конус Cu-стержень диам. 3,5 *мм*. Спектр возбуждают в дуговом разряде переменного тока при 5 *а* и дуговом промежутке 2,5 *мм*. Фотографируют спектры на среднем спектрографе при щели в 0,02 *мм*. Экспозиция 10—20 сек. в зависимости от содержания Ge. Аналитич. линии: Ge 3039,06 — Cd 2980,63 Å. В качестве «элемента» сравнения возможно применение фона при незначительном росте ошибки. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, $\lg C$. Чувствительность анализа 0,0003%. Эталоны изготовляют из золы, не содержащей Ge, дозировкой р-ра двуокиси Ge. Зола различного состава не влияет на результаты анализа. Ошибка анализа, характеризующая воспроизводимость, равна 4—5% при 3-кратной съемке спектров. Г. Кибисов

60843. **Применение анионообменной смолы для определения следов свинца в пищевых продуктах. Джонсон, Полхилл** (The use of an anion-exchange resin in the determination of traces of lead in food. Johnson E. I., Polhill R. D. A.), Analyst, 1957, 82, № 973, 238—241 (англ.)

Образец озоляют при т-ре $< 500°$. Трудноозоляемые в-ва предварительно смачивают р-ром $Mg(NO_3)_2$. Золу растворяют при нагревании на паровой бане в 4 *мл* 2 н. HCl, р-р фильтруют и промывают фильтр таким кол-вом воды, чтобы объем фильтрата не превышал 8 *мл*. Аликвотную пробу р-ра объемом 5 *мл* вводят в колонку длиной 15 *см* и внутренним диам. 8 *мм*, заполненную анионообменивающей смолой Амберлит IRA-400 в хлоридной форме, промытую 1 н. HCl. Анализируемый р-р пропускают со скоростью 1 *мл/мин*, а затем промывают колонку 25 *мл* 1 н. HCl со скоростью 2 *мл/мин*. Из промытой колонки Pb элюируют 0,01 н. HCl, пропуская последнюю со скоростью 1 *мл/мин*. Определение Pb в элюате производят дитизонатным методом. До 0,1 *г* Mg, Ca или P в виде фосфатов не мешают. Большие кол-ва фосфатов Ca и Mg затрудняют поглощение Pb в колонке. Bi и Cd задерживаются колонкой, но не элюируются 0,01 н. HCl. Удаление ионов этих элементов со смолы осуществляется ее промыванием 1 н. H_2SO_4. Sn и Zn не мешают определению Pb. Н. Полянский

60844. **Фотометрическое определение титана в полиэтилене. Андьюз** (Colorimetric determination of titanium in polyethylene. Anduze Richard A.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 90—91 (англ.)

Метод состоит в разложении проб в кислородной бомбе, отделении Ti от мешающих элементов соосаждением с арсенатом Zr^{4+} и последующем фотометрич. определении Ti с помощью H_2O_2 (410 *мμ*). Можно определять до 3 γ Ti в 1,5 *г* пробы. Определению не мешают V, Ni, Cr, Mn, Mo, Cu, Si и Fe. А. Зозуля

60845. **Прямое спектрофотометрическое определение циркония при помощи 2-*п*-сульфофенилазо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты. Банерджи** (Direct spectrophotometric determination of zirconium with SPADNS. Banerjee Gurupada), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 62—66 (англ.; рез. нем., франц.)

Описано спектрофотометрич. определение 7—56 γ ZrO_2 в 25 *мл* конечного р-ра при помощи 2-*п*-сульфофенилазо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты. Максимум светопоглощения находится при 580 *мμ*. Оптимальная кислотность ∼0,5 pH. Р-ры подчиняются закону Бера. Чувствительность р-ции 0,07 γ/*мл* Zr. Th взаимодействует с азокрасителем при мол. отношении, равном 1 : 1. См. также РЖХим, 1955, 55349. В. Сазанова

60846. **Прямое спектрофотометрическое определение тория при помощи 2-*п*-сульфофенилазо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты. Банерджи** (Direct spectrophotometric determination of thorium with SPADNS. Banerjee Gurupada), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 56—61 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан прямой спектрофотометрич. метод определения $> 0,04$ γ Th при помощи 2-*п*-сульфофенилазо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты. Не мешают небольшие кол-ва U и редкоземельных элементов. Азокраситель и Th взаимодействуют в мол. отношении, приближающемся к 1. См. также РЖХим, 1956, 43493. В. Сазанова

60847. **Микрогетерометрическое определение молибденовой кислоты при помощи α-бензоиноксима. Бобтельский, Юлиус** (Micro-heterometric determination of molybdic acid with α-benzoin oxime. Bobtelsky Mordechai (Max), Yulius Israel), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 75—80 (англ.; рез. нем., франц.)

20 *мл* водн. р-ра, содержащего 1 *мг* Mo в виде молибденовой к-ты и 1—3 *мл* 1 *M* HCl или HNO_3, титруют гетерометрически спирт. 0,01 *M* р-ром α-бензоиноксима. Титруемый р-р может содержать примерно равное кол-во Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, UO_2^{2+}, WO_4^{2-} или VO_3^-. Продолжительность титрования ∼30 мин., ошибка $\leqslant 2\%$. В. Сазанова

60848. Ионообменное отделение урана от ванадия применительно к определению небольших количеств урана. Муртхи (Separation of uranium from vanadium by ion exchange: with special reference to the determination of small amounts of uranium. Murthy T. K. S.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 25—28 (англ.; рез. франц., нем.)

Для отделения миллиграммовых кол-в U от больших кол-в V анализируемый р-р, содержащий избыток Na_2CO_3, пропускают через колонку с анионитом в Cl-форме. Весь U и часть V адсорбируются. Адсорбированный V вымывают 10%-ным р-ром Na_2CO_3, при этом весь U остается на колонке. Затем U вымывают р-ром NaCl и определяют фотометрически. В. Сазанова

60849. Фотометрическое определение урана при помощи дибензоилметана. Бланке (Dosage colorimétrique de l'uranium par le dibenzoylméthane. Blanquet P.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 44—56 (франц.; рез. англ., нем.)

Комплекс U с дибензоилметаном образуется в водно-пиридиновом р-ре в присутствии комплексона **III** и винной к-ты. Оптич. плотность измеряют при 415 *мμ*. Р-ры подчиняются закону Бера. Чувствительность метода достигает 0,005% U в минерале. Определению не мешают Mo, W, V, Ge, Th, F и P. При содержании $> 5\%$ U не мешает ни один из элементов. При содержании $< 0,5\%$ U абс. ошибка $> 0,01\%$ только в присутствии 1% Au, 2% Pt или 10% растворимого Sr. Описанный метод применим к определению U в различных минералах. В. Сазанова

60850. Титриметрическое определение ионов трехвалентного железа при помощи триполифосфорной к-ты. Янкович (Vas (III)-ionok térfogatos meghatározása tripolifoszforsavval. Jankovits László), Magyar kém. folyóirat., 1956, **62**, № 6, 191—195 (венг.; рез. нем.); Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **11**, № 1-2, 185—194 (нем.; рез. русск., англ.)

Комплексное соединение Fe^{3+} с триполифосфорной к-той (**I**) является наиболее устойчивым из всех комплексных соединений металлов с **I**, но менее устойчиво, чем комплексное соединение Fe^{3+} с этилендиаминтетрауксусной к-той. Анализируемый р-р, содержащий Fe^{3+}, титруют 0,01 *M* р-ром Na-соли **I** (конц-ия титранта должна быть $\leqslant 0,02$ *M*) в присутствии вариаминового синего (0,3 *г* в виде порошка) в качестве индикатора. Лучшие результаты получаются при pH 2,5 (цитратный буферный р-р, 1 *мл*). Ошибка определения до —1,6%. Определению Fe^{3+} мешают все катионы, кроме катионов щел. металлов. И. К.

60851. Разделение тория, протактиния и урана экстрагированием трибутилфосфатом из солянокислых растворов. Пеппард, Мейсон, Гергел (The mutual separation of thorium, protoactinium, and uranium by tributyl phosphate extraction from hydrochloric acid. Peppard D. F., Mason G. W., Gergel M. V.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **3**, № 6, 370—378 (англ.)

Изучено распределение U (6+) и Pa (5+) в системе водн. р-р HCl-трибутилфосфат (ТБФ) при $22 \pm 2°$, и полученные результаты сравнены с результатами исследования распределения Th (4+) в аналогичной системе. Сделано предположение, что Pa (5+) извлекается в виде содержащих и не содержащих кислорода частиц при конц-ии HCl в водн. фазе соответственно < 4 н. и > 5 н. Показана возможность разделения Th (4+), Pa (5+) и U (6+) в указанной системе, причем отделение Pa (5+) от U (6+) более легко достигается в системе (HCl, HF) — ТБФ при исследованных условиях. А. Зозуля

60852. Ускоренное определение содержания закиси марганца в стекле. Ясиненко В. М., Стекло и керамика, 1957, № 4, 22—23

Предложенный метод позволяет определять содержание MnO без обработки пробы стекла H_2F_2. Фильтрат с промывными водами после отделения и промывки SiO_2 при анализе стекла с двукратным выпариванием разбавляют в мерной колбе до 500 *мл* при навеске стекла 2,0 *г* и до 250 *мл* при навеске 1,0 *г*. К 100 *мл* фильтрата прибавляют 20 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и упаривают до 0,5—1,0 *мл* (но не досуха); ионы Cl^- должны быть удалены при этом полностью. Выпавший осадок сульфатов с миним. кол-вом жидкой фазы после охлаждения разбавляют до 120—150 *мл* теплой дистил. водой, фильтруют и 2—3 раза промывают теплой водой. Фильтрат нагревают до кипения и прибавляют 10 *мл* свежеприготовленного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$. Р-р кипятят 1 час, осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 8—10 раз горячей водой до удаления ионов SO_4^{2-}. Фильтр с осадком сушат в воронке, переносят в фарфоровый тигель, осторожно озоляют, прокаливают и взвешивают. Полученный осадок Mn_3O_4 пересчитывают на MnO. Содержание MnO в стекле определяют по ф-ле: % MnO = *a* 0,9310 × × 100/0,2 *в*, где *a* — вес Mn_3O_4, *в* — навеска. Д. Васкевич

60853. Определение небольших количеств кобальта в сталях и никелевых сплавах комбинированным методом изотопного разбавления и анодного электроосаждения. Сальер, Сунт (Determination of small amounts of cobalt in steels and nickel alloys by the isotope dilution — anodic deposition method. Salyer Darnell, Sweet Thomas R.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 2—4 (англ.)

К анализируемому р-ру, полученному растворением стали или Ni-сплава, добавляют р-р Co^{60} с известной уд. активностью и осаждают $K_3[Co(NO_2)_6]$. Осадок промывают р-ром KNO_3, растворяют в горячей H_2SO_4 (1 : 9) и осаждают $Co(OH)_3$ на Pt-аноде при pH 7,8 и 1,5—1,8 *в*. Анод по окончании электролиза высушивают, взвешивают и измеряют активность осадка по γ-лучам. Для поглощения β-лучей используют Al-поглотитель. Кол-во Co находят по калибровочной кривой и рассчитывают содержание Co в стали или сплаве. Продолжительность анализа 30 мин.; максим. абс. ошибка 0,02%. Л. Сазонов

60854. К аналитической химии платиновых металлов. III. Спектрофотометрическое определение иридия при помощи бромида тетрафенилфосфония. IV. Спектрофотометрическое определение осмия при помощи хлорида тетрафениларсония. Неб (Die spektralphotometrische Bestimmung des Iridiums mit Tetraphenylphosphoniumbromid. Die spektralphotometrische Bestimmung des Osmiums mit Tetraphenylarsoniumchlorid. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle. III, IV. Neeb Rolf), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 1, 17—22, 23—26 (нем.)

III. Установлена возможность применения бромида тетрафениларсония для фотометрич. определения малых кол-в Ir в присутствии больших кол-в Rh. К 15—20 *мл* солянокислого 0,1 н. р-ра Ir (4+) добавляют 3 *мл* 2%-ного водн. р-ра бромида трифениларсония и $CHCl_3$ (в кол-ве, равном объему кюветы фотоколориметра), встряхивают 3 мин., хлороформный р-р фильтруют через сухой бумажный фильтр и измеряют экстинкцию в монохроматич. или фильтрованном свете. Экстинкция хлороформного р-ра резко падает при кислотности водн. р-ра $> 0,2$ н. по HCl. Нейтр. соли, напр. NaCl, также уменьшают экстинкцию хлороформного р-ра. NO_3^-, SO_3^{2-}, ClO_4^-, Pd, Os, Pt, Ru мешают определению Ir.

IV. Разработан фотометрич. метод определения малых кол-в Os (2—20 *мг*) в присутствии 100—200-кратного избытка Ru в виде желтого экстрагируемого хлороформом соединения, образующегося в слабокислом

р-ре из $OsCl_6^{2-}$ и хлорида тетрафениларсония. Хлороформные р-ры дают спектр поглощения с двумя характерными, пригодными для фотометрирования максимумами при 346 и 375 *мμ*. Предложено 2 варианта фотометрич. определения Os. Получены удовлетворительные результаты по обоим вариантам. Определению мешают SO_3^{2-} и ClO_4^-. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 37993. Л. Горин

60855. **Весовое полумикроопределение палладия при помощи пиаселенола. Циглер, Глемзер** (Die gravimetrische Halbmikrobestimmung des Palladiums mit Piaselenol. Ziegler Max, Glemser Oskar), Z. analyt. Chem., 1956, **153**, № 5, 352—354 (нем.)

Из солянокислых р-ров $PdCl_2$ спирт. р-р пиаселенола осаждает мало растворимый $(N{=}o{-}C_6H_4{=}N{-}Se)_2PdCl_2$. Р-ция пригодна для открытия Pd^{2+} в присутствии Pt^{4+}, Rh^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Au^{3+}, Ag^+ и Cd^{2+}. Так как осадок устойчив при нагревании до 130°, можно выполнять также весовое полумикроопределение Pd. Для этого умеренно солянокислый исследуемый р-р, в 30 *мл* которого содержится 4—20 *мг* Pd, нагревают до ~95°, приливают 10 *мл* 1%-ного р-ра пиаселенола в CH_3OH, нагревают до кипения, охлаждают и выдерживают 30—35 мин. Осадок отфильтровывают через фарфоровый микротигель, промывают сначала 2—3 раза водой, затем 2 раза метиловым спиртом и высушивают при 110°. Фактор пересчета на $PdCl_2$ 0,326. 20 *мг* $PdCl_2$ в присутствии 10—20 *мг* посторонних ионов (Pt^{4+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}) можно определять со средней относительной ошибкой ± 0,5%. В. Лукьянов

60856. **Спектрофотометрическое определение иридия с помощью лейкооснования кристаллического фиолетового. Эрс, Боллетер** (Spectrophotometric determination of iridium with leuco-crystal violet. Ayres Gilbert H., Bolleter William T.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 72—75 (англ.)

Метод основан на окислении лейкооснования кристаллич. фиолетового (4,4′,4″-гексаметилтриаминотрифенилметан) (I) в ацетатном буферном р-ре р-ром Ir (4+) и на последующем фотометрировании полученного р-ра при 590 *мμ*. К аликвотной порции анализируемого р-ра Ir (описан способ получения устойчивого р-ра Ir) прибавляют 1 *мл* 0,10%-ного р-ра I в 1 *M* H_3PO_4 + 10 *мл* ацетатного буферного р-ра (прибавляют 700 *мл* лед. CH_3COOH к 300 *мл* 6 *M* NaOH; pH 3,9), разбавляют до 25 *мл* и фотометрируют при 590 *мμ* (в качестве р-ра сравнения используют р-р I). Окраска р-ра развивается немедленно и устойчива > 12 час., оптим. конц-ия ***Ir* 0,5—4 γ~/*мл*; относительная** ошибка ~0,6%. Определению не мешают Pd^{2+}, Pt^{2+}, Rh^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} при конц-ии соответственно до 100, 50, 10, 200 и 30 γ~/*мл*; Fe^{3+} при конц-ии до 5 γ/*мл* осаждается в используемом буферном р-ре; мешают следы Au^{3+}, окисляющего I (описан способ удаления Au). А. Зозуля

60857. **Ионообменный метод определения карбонатов в присутствии урана и ванадия. Сундарам, Сундаресан, Вартак** (An ion-exchange method of estimating carbonate in the presence of uranium and vanadium. Sundaram A. K., Sundaresan M., Vartak D. G.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 1, B25—B27 (англ.)

Метод основан на поглощении VO_3^- и $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ анионитом амберлит IRA-400 в углекислой форме и на последующем оттитровывании карбоната Na в вытекающем р-ре. VO_3^-, поглощаясь в колонке длиной 18 и диам. 1,5 *см*, вытесняет эквивалентное кол-во CO_3^{2-}. Поэтому для определения Na_2CO_3 в присутствии VO_3^- необходимо знать кол-во последнего в анализируемом р-ре. На связывание UO_2^{2+} в р-ре расходуется такое же кол-во CO_3^{2-}, которое вытесняется из анионита при поглощении анионов из анализируемого р-ра. Поэтому содержание Na_2CO_3 в вытекающем р-ре не зависит от кол-ва UO_2^{2+} в анализируемом р-ре. Ошибка определения 20 *мг* Na_2CO_3 в присутствии 8 *мг* U и 10 *мг* V не превышает 2%. Н. Полянский

60858. **Спектрофотометрическое определение кремния в окиси тория. Менис, Маннинг** (Spectrophotometric determination of silicon in thorium oxide. Menis Oscar, Manning D. L.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 67—75 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан спектрофотометрич. метод определения микрограммовых кол-в Si в присутствии Th. Окись Th растворяют при 70—80° в 4 *M* HNO_3, содержащей 2 капли H_2F_2. В этих условиях Si не теряется вследствие улетучивания. Определение Si заканчивают в виде синей кремнемолибденовой к-ты. При условиях, необходимых для развития окраски, осаждается молибдат Th, однако он растворяется в тартрате при pH 3,0 без изменения интенсивности окраски. Открываемый минимум ~5 γ/*мл* Si. В. Сазанова

60859. **Определение бора в солях фтора. Росс, Мейер, Уайт** (Determination of boron in fluoride salts. Ross W. J., Meyer A. S., White J. C.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 810—814 (англ.)

Метод определения следовых кол-в B основан на растворении анализируемой соли в солянокислом р-ре $AlCl_3$, экстракции B эфиром (I) из полученного р-ра после добавления к нему спирта (II) и последующем спектрофотометрич. определении B по р-ции с карминовой к-той (III). К тонкоизмельченной анализируемой соли, содержащей < 500 γ B, добавляют 15 *г* $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$, 20 *мл* воды и 10 *мл* 12 *M* HCl. После растворения в-в при помешивании магнитной мешалкой добавляют 30 *мл* **II** и 60 *мл* **I** и после 5 мин. взбалтывания вводят 25 *мл* эфирной фазы в стакан с 5 *мл* воды. Смесь упаривают на бане до 2—4 *мл* переносят в пластмассовый мерный цилиндр и разбавляют до 10 *мл* водой. 2 *мл* полученного р-ра вводят в тигель из викора и добавляют 2 капли конц. HCl и 10 *мл* конц. H_2SO_4. После охлаждения добавляют 10 *мл* 0,093%-ного р-ра **III** в H_2SO_4, перемешивают 1 мин. тефлоновой мешалкой и через 45 мин. отбирают пробу для спектрофотометрирования при 585 *мμ*. Метод использован для определения 10—90 γ B в смесях фторидов. При расчете результатов анализа нужно учитывать величину коэф. распределения (КР) B между водн. фазой вышеуказанного состава и **I**. Величина КР в интервале 13—20° не зависит от т-ры; ее среднее значение составляет 0,593 ± 0,02. С изменением конц-ии HCl от 4 до 6 *M* КР остается постоянным, но возрастает с уменьшением конц-ии ниже 4 *M*. Введением спец. эмпирич. фактора устраняется необходимость измерения объема фаз и упрощается расчет результатов анализа. Н. Полянский

60860. **Быстрый химический метод определения свободного кремнезема в горных породах. Редеи, Робоз** (Kőzetek szabad kovasavtartalmának gyors meghatározása kémiai módszerrel. Rhédey Pál, Roboz János), Bányászati lapok, 1956, **11**, № 7, 402—406 (венг.)

Изучен метод отделения свободного SiO_2 от других компонентов промышленной пыли горных пород с помощью фосфорной к-ты, и разработана точная методика быстрого анализа. К навеске анализируемого в-ва добавляют фосфорную к-ту, нагревают до < 50° и выдерживают 10 мин. при этой т-ре (продолжительность выдержки может колебаться в зависимости от состава исследуемой пыли). После охлаждения до 150° р-р с нерастворимым SiO_2 разбавляют дистилл. водой, содержащей винную к-ту (во избежание образования кол. р-ра кремневой к-ты), и прибавляют

фтороборную к-ту. Осадок SiO_2 отфильтровывают, прокаливают в Pt-тигле при 950° и взвешивают. Для проверки чистоты осадка его растворяют в HF и упаривают; при серийных анализах эту операцию можно не производить. Точность метода (на основании результатов анализа искусственно составленных смесей) ± 1,00%. Метод проверен также при анализе проб шахтной пыли. И. Криштофори

60861. Физико-химическое исследование пылей. IX. Анализ кремнистых пылей. Влияние различных неорганических ионов на результаты определения растворенной двуокиси кремния методом молибденовой сини. Прентис, Ритчи (Physicochemical studies on dusts. IX. Analysis of silicious dusts: effect of various inorganic ions on the determination of dissolved silica by the molybdenum-bluemethod. Prentice A., Ritchie P. D.), J. Appl. Chem., 1956, **6**, № 1, 21—25 (англ.)

Из изученных ионов определению SiO_2 не мешают: Co_3^{2-}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Mn^{2+}. В присутствии $C_2O_7^{2-}$ получаются завышенные результаты из-за собственной окраски $C_2O_7^{2-}$. PO_4^{3-} мешает определению SiO_2 вследствие образования фосфорномолибденовой к-ты. Присутствие Fe^{2+} и Fe^{3+} приводит к заниженным результатам, что обусловлено образованием молибдата Fe (3+), мешающего определению SiO_2. Cu^{2+} мешает вследствие образования комплекса с отношением $Cu^{2+} : SiO_2$, равным 12 : 1. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 60292. В. Кузнецова

60862. Определение свободной азотной кислоты в уранилнитрате с помощью ионного обмена. Бхатнагар (Estimation of free nitric acid in uranyl nitrate by ion exchange. Bhatnagar D. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 1, B23—B25 (англ.)

Метод основан на колич. поглощении UO_2^{2+} катионитом амберлит IR-120 в H-форме и на последующем титровании вытекающего р-ра едким натром. Анализируемый кислый р-р пропускают со скоростью 3 *мл/мин* через колонку диам. 15 *мм* и высотой слоя катионита 140 *мм*, промывают 75 *мл* воды и полученный кислый р-р оттитровывают потенциометрически до pH 7,5. В аликвотной порции исходного анализируемого р-ра определяют содержание UO_2^{2+}. Кислотность анализируемого р-ра находят вычитанием содержания UO_2^{2+} в исходной пробе из ее общей кислотности после прохождения через колонку. Если проба анализируемого р-ра 25 *мл* содержит 0,5 *г* уранилнитрата и 0,0125 *г* HNO_3, то без регенерации смолы можно осуществить 12 определений HNO_3. Сильнокислые р-ры разбавляют водой, и доводят конц-ию HNO_3 до $\leqslant$ 10 *г/л*. При отношении уранилнитрат: HNO_3, равном 50 : 1, свободную HNO_3 определяют с точностью ± 0,5%. Метод пригоден и для определения свободной к-ты в р-рах $Th(NO_3)_4$. Присутствие посторонних катионов мешает определению. Н. Полянский

60863. Арсенометрическое определение аммиака. Секереш, Келнер (Ammónia meghatározása arzenometriásan. Szekeres László, Kellner Ágnes), Agrokém. és talaj., 1956, 5, № 2, 241—244 (венг.; рез. русск., франц.)

Модифицирован ранее описанный метод (Kolfhoff J. M., Laur A., Z. analyt. Chem., 1928, **73**, 177); для определения избытка окислителя аммиака — NaOBr, вместо йодометрич. применен арсенометрич. метод. К анализируемому р-ру (~3 *мг* аммиака) прибавляют 10 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$ + KBr, подкисляют 4 н. р-ром HCl (2 *мл*), выдерживают 15 мин. (выделение брома), подщелачивают 7 н. р-ром NaOH (2 *мл*), выдерживают 15 мин., прибавляют 2 *мл* 4 н. HCl и титруют 0,1 н. р-ром As_2O_3 (индикатор: 3 капли 0,1 н. $KH(JO_3)_2$ + + 2 капли 2%-ного крахмала). 1 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$ соответствует 0,5677 *мг* NH_3. Метод пригоден также для определения NH_3 по методу Кьельдаля и применим для определения NH_3 в пищевых продуктах. И. К.

60864. Цветная реакция на гидразин. Ванаг Г. Я., Мацканова М. А., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 149—150 (рез. англ.)

Предложен новый метод открытия гидразина (I) по возникновению оранжевой окраски при взаимодействии I с 2-нитроиндандионом-1,3 (II) в солянокислом р-ре. К 1—2 *мл* водн. р-ра I добавляют 2—3 капли конц. HCl и кристаллич. II в таком кол-ве, чтобы конечная конц-ия II была 6—7%, и р-р кипятят. Через несколько минут появляется оранжевая окраска, а при бо́льших кол-вах I — оранжево-красная окраска или осадок. Предельное разбавление (в пересчете на I) 1 : 100 000. Метод применим также в присутствии гидроксиламина (III), даже при соотношении I : III = = 1 : 5000. При этом образуется желтый осадок оксима II, присутствие которого не мешает наблюдению оранжевой окраски азина II. Р. Моторкина

60865. Фотометрическое определение фосфора в виде фосфорномолибденованадиевой кислоты. Михельсен (Photometric determination of phosphorus as molybdovanadophosphoric acid. Michelsen Odd B.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 60—62 (англ.)

Улучшен метод определения P в виде фосфорнованадиевомолибденовой гетерополикислоты (I). Изучено светопоглощение I и разб. р-ра смешанного реактива [1 объем 0,234%-ного р-ра NH_4VO_3 (2,34*г* NH_4VO_3 растворяют в 500 *мл* горячей воды, добавляют 28 *мл* конц. HCl, охлаждают и разбавляют до 1 *л*) смешивают с 2 объемами 2,5 н. HCl, добавляют 2 объема 3,53%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ (35,3 *г* $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot H_2O$ растворяют в теплой воде, охлаждают и разбавляют до 1 *л*) и разбавляют в 25 раз], служащего р-ром сравнения. Показано, что конц-ия HCl в р-ре, в котором происходит образование I должна быть не ниже 1,0 н. Фотометрирование следует производить при 315 *мμ*. При анализе к аликвотной порции р-ра, содержащего 0,2—0,3 *γ/мл* P_2O_5, добавляют равный объем указанного реактива, и через 2 мин. измеряют оптич. плотность р-ра по отношению к р-ру сравнения. Ошибка определения $\leqslant \pm 3\%$. Р. Моторкина

60866. Определение сурьмы в антимониде индия. Бачелдер, Спарроу (Determination of antimony in indium antimonide. Bachelder M. C., Sparrow Patricia M.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 149—150 (англ.)

Антимонид индия (I) переводят в растворимую форму сплавлением с 6-кратным кол-вом смеси безводн. Na_2CO_3 и S (1 : 1). Плав растворяют в миним. кол-ве 12 н. HCl. Выпавшую S окисляют добавлением $KClO_3$. Избыток хлора удаляют кипячением р-ра, и Sb определяют йодометрически; учитывают поправку холостого опыта с тем же кол-вом реактивов. При определении 200 *мг* Sb ошибка составляет ~0,2%. Потенциометрич. титрование дает несколько лучшие результаты. Метод применен также для определения Sb в смеси Sb с I, в образцах чистой Sb и в смеси Sb с In_2O_3. А. Немодрук

60867. Титрование сульфатов после их отделения при помощи окиси алюминия. Фриц, Ямамура, Ричард (Titration of sulfate following separation with alumina. Fritz James S., Yamamura Stanley S., Richard Marlene Johnson), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 158—161 (англ.)

Сульфаты (I) даже при малых кол-вах количественно отделяются от нитратов, хлоридов, перхлоратов и многих катионов при пропускании их кислых р-ров (0,1—5,0 н. по HCl, HNO_3 или $HClO_4$) через хроматографич. колонку с Al_2O_3. Катионы (Zr^{4+}, Cr^{3+}, Th^{4+}), мешающие отделению I вследствие образования ме-

дленно реагирующих сульфатных комплексов, маскируются N-оксиэтилэтилендиаминотриуксусной к-той. Фосфаты осаждают добавлением $MgCO_3$. Анализируемый р-р, содержащий 0,12—12 *мг* **I**, подкисляют соляной к-той до pH ~0,5—1,0 и пропускают через колонку с Al_2O_3 со скоростью ~120 капель в 1 мин. и промывают при помощи 10 *мл* HCl (1 : 20) и 25 *мл* воды. **I** элюируют последовательным добавлением 5 *мл* 1 *M* NH_4OH, 40 *мл* 0,1 *M* NH_4OH и 25 *мл* воды. Элюат пропускают через катионообменную колонку, собирают и разбавляют до 100 *мл*, промывая колонку водой. К 10 *мл* полученного р-ра добавляют 40 *мл* C_2H_5OH и 2 капли 0,2%-ного р-ра торона в качестве индикатора и титруют 0,01 *M* р-ром $Ba(ClO_4)_2$ до слабо-розовой окраски. Метод применен также для определения S в органич. соединениях после их предварительного сожжения в бомбе с Na_2O_2. Ошибка ⩽ 1%. А. Немодрук

60868. Косвенный пламеннофотометрический метод определения галоидов. Менис, Хаус, Рейнс (Indirect flame photometric method for determination of halides. Menis Oscar, House H. P., Rains T. C.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 76—79 (англ.)

Метод основан на измерении излучения стандартного р-ра Ag после внесения в этот р-р пробы, содержащей ионы галоидов. Анализируемый р-р помещают в пробирку центрифуги, добавляют HNO_3 (конц-ия HNO_3 не влияет на результаты анализа), вносят стандартный р-р $AgNO_3$ (40 γ/*мл* Ag), разбавляют водой до 10 *мл* и перемешивают. Через 0,25 часа смесь центрифугируют 5 мин. при 6000 об/мин. Затем 2—3 *мл* р-ра помещают в распылитель спектрофотометра Бекмана (модель DU) с фотоумножителем IP28 и фотометрич. приспособлением 9220. Распыленный р-р поступает в водородно-кислородное пламя, где возбуждается линия Ag 3280,6 A. По эталонным р-рам, содержащим 0,1 н. HNO_3 и 40 γ/*мл* Ag, строят градуировочный график в координатах: интенсивность линии Ag, конц-ия галоидов в *ммоль/л*. Интенсивность линии Ag обратно пропорциональна содержанию галоидов. График прямолинеен в пределах 5—50 γ Ag в р-ре. Для точной регистрации очень узкой линии Ag 3280,6 A обычная шкала прибора заменена другой шкалой для отсчета с точностью до 0,01 *мμ*. С целью удобства работы сплошной фон излучения компенсируют приспособлением для регулировки темнового тока. Давление $H_2 \approx 420$ *кг/см*², $O_2 \approx 690$ *кг/см*². Ионы U, Cr P не влияют на точность анализа. При использовании фракционного осаждения галоидов (напр., аммиаком) возможно также и раздельное определение Cl, Br и J. Ошибка метода ±5%. Чувствительность определения (в γ/*мл*) 0,5 Cl 1 Br и 1,5 J. Описан пример определения Cl в стекле. Г. Кибисов

60869. Определение бром-ионов в минеральных водах. Коброва (Stanovení bromidových iontů v minerálních vodách. Kobrová Milena), Fysiatr. věst., 1956, **34**, № 6, 291——296 (чешск.; рез. русск., англ.)

Модифицирован потенциометрич. метод определения Br^- в минер. водах (Tomíček O., Jánský A. Rozpravy II, třídy Čecké akademie, 1930, **39**, № 40). К 100 *г* анализируемой пробы (> 1 *мг/кг* Br) прибавляют 30 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и р-р 0,1 *г* $MnSO_4$ в нескольких миллилитрах воды, удаляют воздух и CO_2 кипячением, прибавляют по каплям 0,1 н. $KMnO_4$ до устойчивой розовой окраски и ведут перегонку до получения ~120 *мл* дистиллята (в приемнике р-р 1 *г* Na_2SO_3 в 20 *мл*). К дистилляту, содержащему бром и йод, прибавляют на холоду 10 *мл* 3 н. H_2SO_4, а затем при т-ре кипения 0,1 *г* $Fe_2(SO_4)_3$ и выпаривают на голом огне до 40 *мл*. К остатку после его охлаждения прибавляют воду до 100 *мл*, 10 *мл* насыщ. р-ра NH_4NO_3 и титруют Br^- при 60—80° 0,01 н. р-ром $AgNO_3$ в темноте. Погрешность метода 0,15%. При содержании в анализируемой воде < 1 *мг/кг* Br пробу (1—2 *кг*) предварительно выпаривают. Приведены результаты определения ионов Br^- в различных минер. водах Чехословакии. Н. Туркевич

60870. Анализ инертных газов с помощью масс-спектрометра. Чермак (Analysa vzácných plynů hmotovým spektrometrem. Čermák Vladimir), Chem. průmysl., 1957, **7**, № 1, 8—11 (чешск.; рез. русск., англ.)

Приведены результаты, полученные при масс-спектрометрич. анализе благородных газов. Открываемый минимум для He, Ne, Ar, Kr, Xe, O, N, CO_2 и парафиновых углеводородов $C_3 - C_2$ соответственно равен: $2{,}5 \cdot 10^{-3}$, $1{,}5 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $1{,}5 \cdot 10^{-3}$, $1\ 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$. Вследствие мешающего влияния фона надежное определение N, O, Ar и CO_2 возможно лишь при их кол-вах, больших на 1 порядок. Н. Туркевич

60871. Скоростной метод определения микроколичеств цинка в железных рудах. Чэнь Юн-чжэнь (铁礦石中微量鋅的快速測定法. 陳永珍), 化 學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, № 1, 29—31 (кит.)

Для определения Zn в железных рудах применен йодометрич. метод, при котором необходимый для осаждения Zn ферроцианид K образуется в самом титруемом р-ре в результате восстановления феррицианида K йодидом K; выделяющееся при этом эквивалентное кол-во J_2 титруют р-ром $Na_2S_2O_3$. Сун Ин-чжу

60872. Количественный и качественный анализ поверхностей сплавов рентгенофлуоресцентным методом. Сотье (Analyse qualitative et quantitative superficielle des constituants d'un alliage au moyen du rayonnement X de fluorescence. Sautier Claude), Rev. métallurgie, 1957, **54**, № 1, 1—8 (франц.)

Для анализа 2- или 3-компонентных сплавов применен рентгенофлуоресцентный метод (спектрометр со счетчиком Гейгера и кристаллом кварца в качестве анализатора). Выведены ф-лы, связывающие интенсивность характеристич. линии каждого из компонентов сплава с их весовыми долями в сплаве, углом падения рентгеновского пучка и углом наблюдения флуоресцентного излучения. По известным интенсивностям можно определить содержание (в %) каждого компонента. Метод пригоден для изучения пленки окиси, влияния обработки на поверхностный слой сплава, а также для постоянного контроля состава сплава в условиях производственного процесса. Точность определения 0,2—3,7%. Л. Смирнов

60873. Усовершенствованный спектральный метод одновременного определения алюминия, меди и магния в цинковых сплавах. Кар, Гупта, Мутхукришнан (An improved method for the simultaneous determination of aluminium, copper and magnesium in zinc alloys by spectrographic method. Kar B. C., Gupta M. K., Muthukrishnan V.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 1, B27—B31 (англ.)

Для устранения взаимного влияния элементов на интенсивность линий сплавы анализируют в виде их солянокислого р-ра (0,1 *г* сплава на 1 *мл* р-ра). При анализе применяют пористый электрод. В верхнем электроде из графита диам. 10 *мм* высверливают отверстие диам. 3,4 *мм* с толщиной дна 1,25 *мм*; конец электрода затачивают под углом 45° на усеченный конус с торцевой поверхностью диам. 3,4 *мм*. Нижний электрод — угольный, диам. 6 *мм*, заточен на конус. Наполняют отверстие верхнего электрода исследуемым р-ром и включают искровой разряд до полного пропитывания электрода. Затем фотографируют спектр в течение 30 сек. на среднем кварцевом спектрографе при ширине щели 0,02 *мм* и аналитич. промежутке 4 *мм*. Спектр возбуждают при параметрах контура:

12 000*в*; 0,005 *μф*, 0,13 *мгн*. Определяемая конц-ия (в % к твердому в-ву) и аналитич. линий (в А): 0,5—3,0 Cu 2824 — Zn 2712; 3—5 Al 2660 — Zn 2712 и 0,2—0,1 Mg 2852 — Zn 3072. Градуировочные графики для Al и Cu в логарифмич. координатах прямолинейны с наклоном 0,74 для Al и 0,6 для Cu. Для Mg график прямолинеен в координатах: $C_{Mg}, \lg I_{Mg}/I_{Zn}$. Взаимного влияния элементов друг на друга не обнаружено. Ошибка, характеризующая воспроизводимость, составляет: Cu 6,5%, Al 3,5%, Mg 6,1%. Результаты спектрального определения расходятся с данными для синтетич. эталонов на $\leqslant 3\%$. Б. Львов

60874. Новый способ определения примесей в металлическом титане, в частности кислорода и углерода. Милнер, Хегедюш, Дворский (Új eljárás a titánfém szennyezéseinek, főleg oxigén — és széntartalmának meghatározására. Millner Tivadar, Hegedüs Andr´s, Dvorszky Magda), Kohász. lapok, 1955, **10**, № 12, 554—559 (венг.)

Кристаллически рассмотрены применяемые на практике методы определения O в титане — вакуум-плавление и хлорирование. 1-й из них очень сложен, 2-й дает недостаточно точные результаты в присутствии C, так как часть O переходит в фосген. Разработан метод, свободный от этих недостатков,— метод вакуум-бромирования. Суть метода заключается в том, что пробу титана обрабатывают бромом, образующиеся бромиды перегоняют, и в остатке определяют Ti, оставшийся в виде TiO_2. По полученным результатам высчитывают кол-во присутствующего O. Анализ, однако, усложняется тем, что пары брома реагируют медленно, а жидкий бром — слишком бурно. Для устранения этого недостатка сконструирован оригинальный 2-коленчатый сосуд, в одно колено которого помещают анализируемую пробу титана, в другое — бром, который с помощью охлаждающей смеси замораживают. Сосуд эвакуируют до 10^{-5} *мм* рт. ст. и запаивают. После расплавления брома происходит р-ция, заканчивающаяся в течение нескольких часов. Р-цию регулируют нагреванием или охлаждением 1-го или 2-го колена. Мешает $> 1\%$ C и 0,5% N. Для перегонки колено сосуда, содержащее бромиды, нагревают в трубчатой печи, а другое колено помещают в охлаждающую смесь. После перегонки остаток подвергают повторному бромированию при 500° для полноты р-ции. Часть сосуда с остатком внутри отрезают, остаток растворяют в H_2SO_4 с добавкой H_2O_2 и упаривают до появления SO_3. В полученном р-ре определяют Ti (пероксидным методом), Mg (при помощи титанового желтого) и N (РЖХим, 1954, 20392). Fe определяют (либо в остатке, либо в самом металле) сульфоцианидным методом. При определении C сожжение производят в сконструированном авторами аппарате при 1300° в сильном токе O_2, выделяющийся CO_2 поглощают охлаждаемым извне силикагелем. Затем нагреванием адсорбента постепенно десорбируют CO_2 и регулируемым медленным током пропускают через р-р $Ba(OH)_2$. Определение C можно выполнять как непосредственно в металлич. титане, так и в остатке после бромирования. Результаты анализа удовлетворительны. И. Криштофори

60875. Применение потенциометрического титрования. III. Определение солей щелочных металлов в керамических и эмалевых шликерах. Варка (Použití potenciometrických titrací. III. Stanovení alkalických solí v keramických a smaltařských břečkách. Várka Josef), Sklář a keramik, 1956, 6, № 8, 193 (чешск.)

50 *мл* анализируемой пробы разбавляют прокипяченной водой до 250 *мл*; полученную суспензию взбалтывают и выдерживают 3—5 мин. Отбирают 25 или 50 *мл* прозрачного р-ра, разбавляют прокипяченной водой (100 *мл*) и титруют 0,1 н. р-ром HCl потенциометрически с применением двух Sb-электродов и гальванометра с чувствительностью 10^{-6} *а*. В качестве р-ра сравнения применяют буферный р-р с pH 5,5. Продолжительность определения ~20 мин. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 12001. Н. Туркевич

60876. Метод спектрального количественного анализа изотопного состава тяжелой воды. Донцов Ю. П., Стриганов А. Р. Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 5—9 (рез. англ.)

Линия H_α и D_α возбуждают в парах воды в безэлектродном разряде от ВЧ-генератора мощностью 300 *ва* при напряжении 3 *кв* и частоте 10 *Мгц*. Разрядная кварцевая трубка, в виде капилляра диам. 0,5 *мм* и длиной 5—10 *см*, присоединяется на шлифах к вакуумной системе. На широкие концы трубки накладываются внешние электроды. Спектр фотографируют на трехпризменном спектрографе ИСП-51 при дисперсии в области 6500 А 9,5 А/*мм* и ширине щели 30 μ на плистинках, чувствительных к красной области. На щель ставят 3-ступенчатый ослабитель. Линии H_α и D_α разрешаются в достаточной степени. Пять пробирок для проб прокаливают для удаления из стенок влаги, вводят в них по 1 капле воды, соединяют их при помощи шлифов на вакуумной замазке с системой, помещают в сухой лед и откачивают воздух до $5 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. Отключают систему от пробирок, соединяют их с испарителем в виде стеклянного шара и удаляют лед. Вода испаряется в испаритель, из которого непрерывный поток паров при давл. 0,3 *мм* рт. ст. поступает в разрядную трубку. Продолжительность экспозиции 5—40 сек. в зависимости от конц-ии одного из изотопов. Анализ проводят по постоянному градуировочному графику, построенному по эталонам в виде смеси H_2O и D_2O в пределах 2—80%. Обнаружено, что при хранении состав эталонов меняется. На микрофотометре определяют $\lg_D/I_H$ и по графику находят $\lg C_D/C_H$. Искомую конц-ию подсчитывают по ф-ле $C_D = C_D/C_H/(1 + C_D/C_H) \cdot 100\%$. Ошибка анализа уменьшается с ростом конц-ии и колеблется от ±4 до ±0,6%. Г. Кибисов

60877. Полярографическое исследование природных и промышленных вод. I. Определение ионов щелочных металлов и жесткости воды. Прост, Дьёрбиро (Természetes és ipari vizek polarográfiai vizsgálata. I. Proszt János, Győrbíró Károly), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 10, 342—345 (венг.; рез. нем.)

Полярографический анализ воды затруднен в связи с тем, что на капельном Hg-электроде Mg^{2+} не полярографируется совсем, Ca^{2+}, а также щел. металлы в присутствии щел.-зем. металлов полярографируются плохо. Определение Mg^{2+} возможно при использовании усовершенствованного струйчатого электрода Гейровского (РЖХим, 1956, 61824). Авторами осуществлено определение Ca^{2+}, Na^+ и K^+ на фоне 0,4 *M* $N(CH_3)_4Cl$. При $2 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-3}$ *M* Ca^{2+} диффузионный ток пропорционален конц-ии Ca^{2+} (pH 4,8—9,4). Ионы K^+ и Na^+ дают отчетливую общую волну. При совместном полярографировании Ca^{2+}, K^+ и Na^+ с применением струйчатого электрода соответствующие им потенциалы полуволн значительно отличаются один от другого, благодаря чему возможно одновременное полярографирование указанных ионов (K^+ и Na^+ определяются вместе). Погрешность определения $\leqslant 2\%$. Приведены результаты анализа некоторых природных вод, которые хорошо согласуются с данными комплексонометрич. определения. И. Криштофори

60878. Спектральный анализ включений динамическим микрообъемным методом I. Теория. Херунц (Spectrographic analysis of segregates with a dynamic

microvolume technique — I. Theory. Hurwitz J. K.), Spectrochim. acta, 1957, **9**, № 1, 3—18 (англ.)

Для изучения неоднородности распределения элементов вдоль поверхности используется перемещение образца в искровом промежутке при одновременном движении кассеты спектрографа. Теоретически рассматривается проблема распределения интенсивности на спектрограмме в зависимости от колебаний конц-ии в образце при различных условиях опыта. Развивая основные положения, высказанные в предыдущем сообщении (РЖХим, 1955, 55308), автор обобщает теорию на случай пересечения искрой одной концентрационной границы, когда изображение щели спектрографа на пластинке (L) больше произведения диаметра искрового кратера (r) на отношение скорости перемещения кассеты к скорости передвижения образца (R), т. е. $L \geqslant 2Rr$. Ф-лы, выведенные для различных участков вертикальной развертки линии, аналогичны, либо проще указанных ранее. Затем рассматривается пересечение искровым объемом двух концентрационных границ — случай, непосредственно связанный с анализом включений. Показано, что из всех возможных изменений величин L, r, R и w (ширина участка включения) можно выделить 9 различных вариантов. Ур-ния, соответствующие этим 9 вариантам, являются линейными комбинациями выражений, встречающихся в ур-ниях задачи для одной границы. В дальнейшем анализируются искажения истинного распределения интенсивности, возникающие при микрофотометрировании полученной развертки. Обсуждается также случай, когда величина включения меньше искрового кратера. При этом оказывается, что конц-ия включения как бы разбавлена окружающим материалом. Коэф. разбавления может быть рассчитан по известной величине w, которую практически возможно определить из микрофотографии анализируемого образца. Б. Львов

60879. **Люминесцентный метод определения масел в промышленных растворах аммиачной селитры. Коростелева М. М., Кричмар С. И., Копылова Е. А., Коротыч А. К.**, Завод лаборатория, 1957, **23**, № 1, 30

Р-р аммиачной селитры (100 *мл*) экстрагируют 2 порциями CCl_4 (по 20 *мл*), р-ритель отгоняют, остаток (1—2 *мл*) разбавляют четыреххлористым углеродом до 5 *мл* и сравнивают интенсивность люминесценции анализируемого и эталонного р-ров при использовании в качестве источника УФ-лучей ртутно-кварцевой лампы ПРК-4. Люминесцентный метод применим для определения 10^{-4}—10^{-3}% масла; сходимость с результатами весового метода удовлетворительная; продолжительность определения 30 мин. Т. Леви

60880. **Погрешности при отборе проб почвы для химического анализа. Баркер, Стейн** (Errors in the sampling of soils for chemical analysis. Barker W. F., Steyn W. J. A.), S. Afric. J. Sci., 1956, **52**, № 7, 169—174 (англ.)

Описаны способы отбора средних проб почвы в трех разных районах. Приведены результаты определения в этих пробах N, P и K. (N — по видоизмененному методу Кьельдаля, P — фосфорномолибденовым и K — кобальтинитритным методами). Среднее отклонение результатов анализа параллельных проб составляет $\leqslant 1$%. Установлено, что при определении K в почвах, бедных этим элементом, требуется более тщательный отбор проб, чем при определении N и P. Т. Лунина

См. также: Разделение, открытие и определение металлов 60241, 60300. Определение Ge 60353. Определение металлов методом рентгеноструктурного анализа 60402; Ca 60997. Разделение полифосфатов 60316. Минеральные воды 60421

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

60881. **Определение углерода, водорода и фтора в органических соединениях. Мазор** (Kohlenstoff-Wasserstoff- und Fluorbestimmung in organischen Verbindungen. Mázor Ladislaus), Mikrochim. acta, 1957, № 1, 113—124 (нем.; рез. англ., франц.)

Разработан микрометод элементарного анализа органич. соединений путем их сожжения при 550—570° в присутствии окислителя Pb_3O_4, позволяющий определять содержание C, H и F из одной навески в стандартной аппаратуре для определения C и H. В трубку сожжения, содержащую PbO_2 (для разложения NO_2) и Ag-волокно (для уменьшения перепада т-ры на границе двух печей), вставляют алундовую трубку длиною 40 *мм* (внутренняя стенка трубки покрыта тонким слоем Pb_3O_4), соединенную с тонкостенной Pt-трубкой (длина 140 *мм*) с суженным решетчатым носиком длиною 10, диам. 2 *мм*) и сушат 30 мин. в токе O_2. Соединение алундовой и Pt-трубок выдвигают в холодную зону трубки для сожжения, а в Pt-трубки на глубину 10 *мм* вдвигают Pt-лодочку с навеской, присоединяют поглотительные трубки с $Mg(ClO_4)_2$ и аскаритом для связывания H_2O и CO_2 и склянку Мариотта и быстро вдвигают Pt-трубку в горячую зону. Навеску сжигают при осторожном передвигании печи. По окончании сожжения абсорбционные трубки отсоединяют и взвешивают (определение C и H). Алундовую трубку извлекают, охлаждают и слой сурика растворяют в смеси 0,5 *мл* HNO_3 (1 : 1) и 2—3 капель 30%-ной H_2O_2. Р-р переносят в стаканчик емк. 5 *мл*, разбавляют, устанавливают pH на уровне 4,6—4,7 и добавляют р-р NaCl до полного осаждения PbClF. Осадок отфильтровывают, сушат и взвешивают (определение F). Средняя ошибка при определении F 0,28%. Л. Горин

60882. **Микрометод для определения азота в углях по Кьельдалю. Дермель, Штраух** (Eine Mikromethode zur Bestimmung von Stickstoff in Kohlen nach Kjeldahl. Dermelj M. Strauch L.), Mikrochim. acta, 1957, № 1, 96—102 (нем.; рез. англ., франц.)

См. РЖХим, 1957, 35343.

60883. **Определение азота в порохах комбинированным методом восстановления анализируемого вещества двухвалентным железом и титрования избытка железа трехвалентным титаном. Гродзинский** (Application of the iron (II) — titanium (III) titration procedure to the determination of the nitrogen content of propellants. Grodzinski Joseph), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 150—152 (англ.)

Разработанный ранее для определения N в технич. нитроцеллюлозе метод (РЖХим, 1954, 27577) модифицирован применительно к анализу нитроцеллюлозы для военных целей и бездымного пороха. Модификация состоит в использовании в качестве р-рителя вместо CH_3COOH смеси CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$ (для предотвращения осаждения нитроцеллюлозы во время восстановления водн. р-ром $FeCl_2$) и введении бромистоводородной к-ты непосредственно в колбу для восстановления отдельно, а не в составе р-ра восстановителя. Получены результаты, по точности (±0,02%) сравнимые с результатами метода Деварда и азотометрич. метода. Д. Васкевич

60884. **Микроопределение серы в органических веществах. Прямое титрование. Вагнер** (Beitrag zur Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Sustanzen (Direkte Titration). Wagner H.), Mikrochim. acta, 1957, № 1, 19—23 (нем.; рез. англ., франц.)

Анализируемое в-во сжигают в токе O_2 при 900° в

кварцевой трубке, наполненной кварцевой ватой; выделяющийся SO_2 поглощают 5%-ной H_2O_2. Абсорбционный сосуд после охлаждения шлифа отсоединяют от трубки сожжения, содержимое его переносят с помощью ~20 *мл* 80%-ного изопропанола в колбу для титрования, добавляют 1 каплю 0,2%-ного водн. р-ра торина (двунатриевая соль 2(2-окси-3,6-дисульфо-1-нафтилазо)-фениларсоновой к-ты), 1 каплю 0,0125%-ного водн. р-ра метиленового синего и титруют 0,02 н. р-ром $Ba(ClO_4)_2$ (3,3627 *г* $Ba(ClO_4)_2$ растворяют в 200 *мл* воды, разбавляют до ~1 *л* изопропанолом, подкисляют несколькими каплями $HClO_4$ до pH 2,5—4 и доводят точно до 1 *л*) до перехода зеленой окраски в розовую. Четкое изменение окраски смешанного индикатора позволяет определять следы SO_4^{2-}. В качестве индикаторов испытаны и другие органич. соединения, по строению сходные с торином, но содержащие вместо группы $AsO(OH)_2$ группы H, OH, COOH, SO_3H (эриохром красный PE, 2-(1-окси-8-сульфо-4-ацето-2-нафтилазо)-бензойная к-та и 5-сульфо 2-(1-окси-8-сульфо-4-ацето-2-нафтилазо) бензойная к-та и др.). Однако эти соединения имеют собственную окраску от розовой до красной и при титровании SO_4^{2-} также меняют окраску до красной, что делает их менее пригодными, чем торин. P, галогены, N определению не мешают. Точность определения отвечает требованиям микроанализа. При определении Cl и Br в 80%-ном изопропаноле титрованием р-ром $AgNO_3$ в присутствии дихлорфлуресцеина изменение флуоресценции более четкое, чем в водно-ацетоновой смеси. Л. Горин

60885. Прямое фотометрическое определение элементарной серы. Ори, Уоррен, Вильямс (A direct colorimetric determination of elementary sulphur. Ory Horace A., Warren Virgil L., Williams Hulen B.), Analyst, 1957, **82**, № 972, 189—192 (англ.)

Описан метод, основанный на образовании окрашенного в синий цвет соединения при взаимодействии S с N-(4,4-диметоксибензогидрилиден)-бензиламином (I). Изучены светопоглощение и устойчивость указанного соединения, предложена схема наиболее вероятного механизма р-ции. Анализируемую пробу, содержащую S, смешивают с 15-кратным избытком I, помещают в запаянную трубку и нагревают 10 мин. при 210°, охлаждают и экстрагируют бензолом до полного обесцвечивания очередной порции экстракта. Экстракт фильтруют, разбавляют до 25 *мл* и фотометрируют при 590 *мμ*. Кол-во S определяют по калибровочной кривой, построенной по р-рам S в CS_2 (р-ры выпаривают для удаления CS_2 и обрабатывают, как описано выше). Относительная ошибка определения ≤3% при 1—22 *мг* S. Р. Моторкина

60886. Микроопределение фтора в органических соединениях. Ма, Гвиртсман (Microdetermination of fluorine in organic compounds. Ma T. S., Gwirtsman J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 140—142 (англ.)

Метод основан на сплавлении в-ва с Na в микробомбе Парра, выделении F в виде H_2SiF_6 перегонкой с $HClO_4$ и колориметрич. титровании р-ром $Th(NO_3)_4$. К 1—5 *мг* в-ва (0,1—0,5 *мг* F) в микробомбе Парра добавляют 30—50 *мг* металлич. Na, бомбу закрывают, нагревают на горелке Бунзена 10 мин., охлаждают и вскрывают. Содержимое бомбы смывают в колбу дистил. водой, не содержащей F, разбавляют до 100 *мл*, переносят в перегонный аппарат, колбу ополаскивают 70—72%-ной $HClO_4$ (20 *мл*), промывные воды присоединяют к основному р-ру, прибавляют 1 *мл* $AgClO_4$ и 8—10 стеклянных бус, нагревают до 130° и отгоняют при этой же т-ре 45 мин. 250 *мл* жидкости. Аликвотные порции дистиллата используют для определения F визуальным колориметрич. титрованием или титрованием в кювете фотометра р-ром $Th(NO_3)_4$. Определению мешают N, S, P и другие галоиды. Д. Васкевич

60887. Фотометрическое определение фосфора в фосфорсодержащих липоидах. Сообщение II. Мейер (Kolorimetrische Phosphorbestimmung in Phosphorlipiden. Meijer A. E. F. H.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1957, **B60**, № 1, 37—42 (нем.)

В колбу Кьельдаля вносят анализируемое в-во (0,01—0,10 *мг* P), испаряют до полного удаления р-рителя и прибавляют 1,0 *мл* конц. H_2SO_4. К охлажд. р-ру прибавляют несколько капель 30%-ной H_2O_2, нагревают до получения бесцветного р-ра, кипятят 10 мин., разбавляют дистил. водой(≤5 *мл*), добавляют 1 каплю 0,5%-ного р-ра фенолфталеина, нейтрализуют 5 н. р-ром NaOH и доводят 5 н. р-ром H_2SO_4 до окраски, соответствующей требуемому значению pH. Содержимое колбы количественно переносят к реакционную трубку емк. 25 *мл*, прибавляют 1 *мл* р-ра молибдата аммония (25 *г* реактива растворяют в 25 *мл* дистил. воды, прибавляют 25 *мл* конц. H_2SO_4 и разбавляют до 25 *мл*) и 0,5 *мл* р-ра гидрохинона (0,5 *г* реактива и 15 *г* метабисульфита Na растворяют в 100 *мл* дистил. воды) и доводят водой до метки. Р-р перемешивают и через 60 мин. фотометрируют с красным светофильтром № 60. Указанным методом определяют P или P-содержащие липоиды в сыворотке крови (0,1—0,2 *мл*). Ошибка ≤5%. Метод применим для химико-клинич. исследований. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 36213. Д. Васкевич.

60888. Фракционирование углеводородов методом азеотропной дистилляции с фторсодержащими соединениями. Мэр (Fractionation of hydrocarbons by azeotropic distillation with fluorochemicals. Mair Beveridge J.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 52—56 (англ.)

Метод основан на различии в точках кипения бинарных азеотропных смесей углеводородов (имеющих одинаковую точку кипения) с фторсодержащими соединениями. Изучены смеси: 2,2,4-триметилпентана и метилциклогексана (по 175 *мл* каждого) с $C_8F_{16}O$, 2,3,5-триметилгексана (25 *мл*) и этилциклогексана (29 *мл*) с $C_8F_{16}O$ и 3,3,5-триметилгептана (90 *мл*) и *н*-пропилциклогексана (100 *мл*) с $(C_4F_9)_3N$. Углеводороды из азеотропного дистиллята выделяли экстрагированием этиловым спиртом при низких т-рах с последующим промыванием водой для разделения углеводородов. При использовании $C_8F_{16}O$ экстрагирование проводили при —80°, $(C_4F_9)_3N$ — при —15°. Указанным методом достигнуто эффективное отделение парафиновых углеводородов с разветвленной цепью от циклопарафинов. Т. Лунина

60889. Количественное определение фторированных углеводородов методом газовой хроматографии. Персивал (Quantitative determination of fluorinated hydrocarbons by gas chromatography. Percival W. C.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 20—24 (англ.)

Для хроматографирования фторированных углеводородов применен прибор, отличающийся тем, что для регулировки скорости потока газа используется ограничитель Фоксборо и чувствительный потенциометр включается последовательно с мостом для установки постоянной величины силы тока перед каждым опытом; показания прибора записываются самописцем Спидомакса. Изучено разделение смесей фреона-11 (CCl_3F), фреона-12 (CCl_2F_2) и фреона-114 ($C_2Cl_2F_4$) на колонках с целитом, пропитанным ди-*н*-октилфталатом, и с окисью алюминия. Газом-носителем служит H_2. Исследовано влияние скорости потока, давления газа-носителя, длины и т-ры колонки и времени нагревания на процесс разделения. Разработана методика определения содержания воздуха в смесях фреона-11 и фреона-12. Б. Анваер

60890. **Фотометрическое определение метилового спирта и фурфурола. Хачидзе О. Т.** (Determinarя фотометрикэ а спиртулуй метилик ши а фурфуролулуй), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей; Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 1, 32—33 (молд., русск.)

Для определения CH_3OH к анализируемому р-ру добавляют 5 *мл* 1%-ного р-ра $KMnO_4$, 0,2 *мл* конц. H_2SO_4, через 3 мин. 1 *мл* 8%-ной $C_2H_2O_4$ и после окрашивания р-ра в слабо-желтый цвет 1 *мл* конц. H_2SO_4 и 5 *мл* р-ра фуксиносернистой к-ты, разбавляют водой до 50 *мл*, перемешивают и через 20 мин. окрашенный р-р фотометрируют в 10-*см* кювете фотометра ФМ со светофильтром № 4 (р-ром сравнения служит р-р реактивов без анализируемого в-ва). Для определения фурфурола к 1—2 *мл* анализируемого р-ра добавляют 0,5 *мл* анилина и 4 *мл* лед. CH_3COOH, разбавляют до 10 *мл* водой, выдерживают в темноте 15 мин. и фотометрируют в 1-*см* кювете со светофильтром № 6. Приведены таблицы для переведения показаний фотометра по черной шкале в кол-ва CH_3OH и фурфурола (в γ). М. Пасманик

60891. **Количественное определение малых концентраций этилового спирта в биологическом материале и фармацевтических препаратах. Ходак А. С.,** Аптечн. дело, 1957, 6, № 1, 42—45

Метод основан на различной растворимости воды и C_2H_5OH в изоамиловом спирте (I), причем растворимость воды в р-ре C_2H_5OH в I прямо пропорциональна конц-ии C_2H_5OH и постоянна при одной и той же т-ре; при повышении т-ры растворимость воды повышается, при понижении — уменьшается. Установлено, что при титровании определенного объема реактива, называемого этило-изоамиловым (1 : 2) реактивом (реактив более эффективен при подкрашивании его суданом III), р-ром C_2H_5OH неизвестной конц-ии до появления неисчезающей мути по кол-ву израсходованного на титрование р-ра можно определять конц-ию неизвестного р-ра. Колич. определение C_2H_5OH титриметрич. методом вполне удовлетворительно в случаях, не требующих абс. точности. Метод особенно пригоден для анализа материалов, в которых определить содержание C_2H_5OH по уд. весу весьма трудно или невозможно (малые кол-ва материала, материалы с незначительным содержанием C_2H_5OH и т. д.). Б. Шемякин

60892. **Прямое титрование органических соединений при помощи сульфата двухвалентного хрома. Юккер** (Zur direkten Titration organischer Verbindungen mit Chrom (I) Sulfat. Jucker H.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 3, 210—213 (нем.; рез. англ., франц.)

Осуществлено электрометрич. титрование азо-, нитро-, нитрозо- и хиноидных групп при помощи р-ра $CrSO_4$, получаемого электролитич. способом или восстановлением бихромата соляной к-той и Zn. Навеску анализируемого в-ва (50—500 *мг*) растворяют в воде, диметилформамиде, пиридине или разб. H_2SO_4, разбавляют 1 н. р-ром H_2SO_4 до 50 *мл* и титруют с использованием насыщ. Hg_2Cl_2- и блестящего Pt-электродов. Приведены результаты, полученные при титровании ряда органич. соединений. Установлено, что различие в редокс-потенциалах ряда соединений дает возможность выполнять определение одних групп в присутствии других (анализ смесей *о*- и *п*-нитрозодиметиланилинов, 1- и 3-нитрозо-2-нафтолов, *о*- и *п*-нитрофенолов). Точность метода удовлетворительная. И. Каринская

60893. **Тиосемикарбазиды, замещенные в положении 4, в качестве реактивов для идентификации альдегидов и кетонов. Сообщение IV. 4-*п*-хлорфенилтиосемикарбазид. Перпер, Тишлер** (4-substituierte Thiosemicarbazide als Reagentien zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen. IV. Mitt. 4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid. Perpar M., Tišler M.), Z. analyt. Chem., 1957, 155, № 3, 186—189 (нем.)

Идентификацию карбонильных соединений осуществляют посредством определения т-р плавления продуктов взаимодействия этих соединений с 4-*п*-хлорфенилтиосемикарбазидом. Приведены т-ры плавления 32 производных; во многих случаях производные плавятся с разложением, вследствие чего т-ра плавления приведена в пределах нескольких градусов. Показано, что изомеры окси-, хлор- и нитробензальдегидов и оксинафтальдегида сильно различаются по т-ре плавления. Установлено что в ряду алифатич. альдегидов т-ра плавления производных падает от ацетальдегида к *н*-гептиловому альдегиду, повышается для *н*-октилового альдегида и затем снова падает до *н*-ундецилового альдегида. Описан способ приготовления реактива. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 8579. Д. Васкевич

60894. **Определение производных барбитуровой кислоты. (Качественный анализ). Рапапорт Л. И.** Аптечн. дело, 1957, 6, № 1, 17—22

Изучены характерные р-ции, используемые для открытия производных барбитуровой к-ты в различных препаратах и особенно в лекарственных смесях. Проверены и изменены общие р-ции на барбитурат, описанные в литературе. Наиболее чувствительными оказались р-ции с $CuSO_4$ + пиридин и с $Co(NO_3)_2 + CaCl_2$. Для идентификации Br-содержащих барбитуратов предложены следующие р-ции. 1. К 0,05 *г* бромаллильного препарата добавляют 3 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4) и 1 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$; при кипячении выпадает AgBr. 2. К 0,01—0,02 *г* барбитурата прибавляют 1—2 *мл* конц. H_2SO_4 и 0,05—0,1 *г* $CuSO_4$; при растирании палочкой образуется черный осадок $CuBr_2$; при добавлении воды осадок исчезает, а р-р окрашивается в голубой цвет. Указанные р-ции дают ректон, ноктал, сонбутал и пронаркон. Исследованы р-ции на отдельные барбитураты, а также р-ции с реактивом «Д» (р-р *п*-диметиламинобензальдегида в конц. H_2SO_4). Предложены характерные р-ции на барбамил и этаминал-натрий (с 20%-ным р-ром реактива «Д»), тиопентал-натрий (с солями Cu(2+) и сплавлением с KOH), бромаллильные барбитураты (с фенолами и конц. H_2SO_4). Б. Шемякин

60895. **Чувствительный фотометрический метод определения фосфорорганических соединений. Эггертсен, Уэйсс** (Sensitive photometric technique for determination of organophosphorus compounds. Eggertsen F. T., Weiss F. T.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 3, 453—455 (англ.)

Метод определения фосфорорганич. соединений основан на их восстановлении до фосфинов (Ф) р-ром $LiAlH_4$ и на последующем визуальном или фотометрич. определении Ф (пары) на бумаге, пропитанной р-ром $AgNO_3$ или $AuCl_3$. 1 *мл* р-ра пробы в дибутилфталате помещают в сосуд для восстановления (приведена схема); в кювету фотометра помещают бумагу, пропитанную 0,1 *М* р-ром $AgNO_3$ в 95%-ном C_2H_5OH; к кювете присоединяют источник вакуума, и просасывают увлажненный воздух со скоростью 100 *мл/мин*. Выходную трубку сосуда для восстановления соединяют с увлажнителем (барботер с водой) и вводят р-р $LiAlH_4$ (25—50 *мг* $LiAlH_4$ растворяют в 3 *мл* смеси этиловый эфир-ди-*н*-бутиловый эфир, 1 : 1). Основное кол-во Ф выделяется обычно в первые 2—3 мин. Приведены результаты, полученные для трибутилфосфата, диизопропилметилфосфоната, диэтилхлорфосфоната, паратиона, H_3PO_4, KH_2PO_4 и P_2O_5. Описанным методом можно определить 0,2 γ P. И. Каринская

60896. **Колориметрическое определение уксусного ангидрида и родственных соединений. Лидделл, Савилл** (Colorimetric determination of acetic anhyd-

ride and related compounds. L i d d e l l H. F., S a v i l l e B.), Chemistry and Industry, 1957, № 16, 493—494 (англ.)

Метод основан на нитрозировании уксусного ангидрида (I) в нитрозилацетат и сочетании последнего с аминами ароматич. ряда в щел. среде. Содержание I определяют по интенсивности окраски р-ра образующегося соединения. Предложены 2 варианта метода; более надежные результаты получаются по приведенному ниже варианту 1. К 80 *мл* 1 н. р-ра ацетата Na и 100 *мл* ацетона прибавляют 0,2 *г* 3-амино-4-метокси-6-бензиламинотолуола (брентамин прочно фиолетовый В, основание, I.C.I. Ltd), нагревают до растворения, охлаждают и прибавляют 20 *мл* 1,0 н. р-ра $NaNO_2$ (р-р А). Приготовляют 0,05%-ный р-р 1,8-аминонафтол-2,4-дисульфокислоты («2S-кислота») в 1%-ном р-ре карбоната Na (р-р Б). К 5 *мл* р-ра А, помещенного в мерную колбу емк. 25 *мл*, прибавляют 0,5—2,0 *мл* ацетонового р-ра, содержащего 5—100 γ I, перемешивают и оставляют на 5 мин. Прибавляют р-р Б до метки и после перемешивания измеряют интенсивность окраски с желто-зеленым светофильтром (№ 605). Точность метода 1—2%. Уксусная к-та не мешает определению. Другие ацетилирующие агенты (бензилхлорид, толуолхлорид и др.) дают только качеств. р-цию. Д. Васкевич

60897. Жидкостный сцинтилляционный счетчик для измерения C^{14} в меченых органических нитросоединениях. Х е л ь ф, У а й т (Liquid scintillation counting of carbon-14 — labeled organic nitrocompounds. H e l f S a m u e l, W h i t e C e c i l), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 13—16 (англ.)

Добавление органич. нитросоединений (ОНС) к жидкостным сцинтилляционным счетчикам (ЖСС) резко снижает эффективность ЖСС. Изучена возможность применения ЖСС при аналитич. исследованиях с ОНС, меченными C^{14}. В качестве ЖСС выбран р-р 2,5-дифенилоксазола (область эмиссии 3400—4300 Å) в толуоле, меченном C^{14}. Зависимость эффективности счета от конц-ии ОНС изучена для 9 в-в (*о*-, *п*- и *м*-нитротолуол, 2,4- и 2,6-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол, нитробензол, 1,1,1-тринитроэтан и нитрометан). Из сравнения полос поглощения ОНС и ЖСС сделан вывод, что основным фактором, снижающим эффективность счета ЖСС, является поглощение света ОНС в области эмиссии ЖСС. Подбор соответствующих сцинтилляторов в другой области эмиссии (в данном случае при более длинных волнах) позволяет повысить эффективность счета ЖСС в 2—6 раз. Л. Сазонов

60898. Фотометрическое определение алифатических аминов. Г е р ш е н з о н, Х ь ю м (Photometric determination of aliphatic amines. H e r s h e n s o n H e r b e r t M., H u m e D a v i d N.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 16—19 (англ.)

Разработан метод определения алифатич. аминов (АА), основанный на фотометрировании спирт. р-ров комплексов АА с $CuCl_2$ при 750—950 *м*μ в 2 вариантах: непосредственное фотометрирование в реакционном р-ре (прямой метод) и фотометрирование после предварительного экстрагирования ($CHCl_3$) образовавшегося комплекса (экстракционный метод). Прямой метод. Анализируемую пробу АА растворяют в абс. C_2H_5OH (10—80 μмолей АА в 1—5 *мл* р-ра). К 5 *мл* р-ра $CuCl_2$ (50 μмолей в 1 *л* абс. C_2H_5OH) прибавляют 15 *мл* абс. C_2H_5OH, 1—5 *мл* р-ра пробы, разбавляют до 25 *мл* абс. спиртом, перемешивают, выдерживают при комнатной т-ре 20 мин. и фотометрируют при 860 *м*μ (р-р сравнения: $CuCl_2$ в абс. C_2H_5OH, 10 μ*молей*/*мл*). Экстракционный метод. К 5 *мл* анализируемого водн. или спирт. р-ра (20%-ного по C_2H_5OH) прибавляют 1 *г* K_2CO_3, встряхивают 1 мин. до полного растворения, прибавляют 5 *мл* $CHCl_3$ и снова встряхивают. 1 *мл* хлороформного экстракта прибавляют к 5 *мл* р-ра $CuCl_2$, разб. абс. спиртом (15 *мл*), перемешивают, выдерживают при комнатной т-ре 20 мин. и фотометрируют при 860 *м*μ (р-р сравнения: $CuCl_2$ в абс. C_2H_5OH, 10 μ*молей*/*мл*, содержащий 1 *мл* $CHCl_3$ на 25 *мл* р-ра). Изучено влияние р-рителей на интенсивность окраски комплексов АА с $CuCl_2$. Метод проверен при анализе бутил-, диэтил и триэтил-, диизопропил- и дициклогексиламинов. Д. Васкевич

60899. Электрофорез на бумаге ароматических аминов. Тетрафтороборат паранитробензолдиазония — новый цветной индикатор на ароматические амины. А н о (Paper electrophoresis of aromatic amines, a critical study paranitrobenzenediazoniumfluoborate, a new colour reagent for aromatic amines. H a n o t C.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, **66**, № 1-2, 76—92 (англ.)

Изучалась применимость тетрафторобората паранитробензолдиазония (I) для качеств. обнаружения большого числа ароматич. аминов (II) при электрофорезе на бумаге. Показано, что I имеет ряд преимуществ перед другими цветными индикаторами. Используя несколько измененную камеру, применявшуюся Грасманом и Ханнигом (РЖХим, 1955, 14336), авторы разделили ряд II. Показано, что II, имеющие аналогичную структуру, обладают близкой подвижностью, которая определялась по методу Машбёфа (РЖХим, 1954, 18189, 28916). П. Назаров

60900. Хроматографическое разделение и идентификация аминов. В е ч е р ж а, Г а с п а р и ч (Chromatographic separation and identification of amines. V e č e ř a M., G a s u a r i č J.), Chemistry and Industry, 1957, № 9, 263 (англ.)

Для разделения первичных и вторичных аминов методом хроматографии на бумаге, ватман № 4, импрегнированной формамидом, используют их 3,5-динитробензамиды. В качестве подвижного р-рителя применяют смесь циклогексана (I) с C_6H_6 (1 : 1) или чистый I, а для проявления хроматограммы используют 1%-ный спирт. р-р α-нафтиламина; пятна наблюдают в УФ-свете. Освещая хроматограмму светом Hg-лампы в течение 10 мин., открывают 2 γ-амидов. Хорошие результаты разделения амонов в виде 3,5-динитробензамидов достигаются на колонке из Al_2O_3 с применением смеси C_6H_6 с $CHCl_3$ для элюирования. Регенерация аминов производится методом щел. гидролиза. Метод может быть использован для отделения первичных и вторичных аминов от третичных, так как только первые 2 группы аминов количественно реагируют с 3,5-динитробензоилхлоридом. Н. Полянский

60901. Определение фенола в фенольном сырье методом высокочастотного титрования. Е р ш о в Б. П., П о к р о в с к а я В. Л., З а р и н с к и й В. А., К о ш к и н Д. И., Хим. пром-сть, 1957, № 2, 106—107

Определение фенолов (Ф) выполнено на ранее описанном приборе (Заринский В. А., Кошкин Д. И., Ж. аналит. химии, 1954, **9**, № 1, 29). Определение Ф прямым титрованием щелочью невозможно из-за нечеткости конечной точки титрования. Поэтому анализируемый р-р обрабатывают избытком щелочи, которую затем оттитровывают к-той. Для выполнения определения до 5 *г* исследуемого сырья обрабатывают избытком 10%-ного водн. р-ра щелочи, доводят объем р-ра до 500 *мл* и 0,25—5 *мл* полученного р-ра разбавляют до 50 *мл* для ВЧ-титрования соляной к-той. Начало и конец разложения фенолятов определяют по положению горизонтального участка на графике зависимости показаний микроамперметра от объема добавленной HCl. Метод применен для титрования чистого фенола, технич. фенола, смеси 3 чистых изомеров крезола и технич. крезола. Точность метода ±1,5%. Продолжительность анализа 10—15 мин. Н. Полянский

60902. Определение ацетальдегида, присутствующего в отходящих газах с установок для окисления ацетальдегида до уксусной кислоты. Капитани, Пеккатори, Бини (Determinazione e registrazione dell' aldeide acetica contenuta nei gas di scappamento degli impianti di ossidazione ad acido acetico. Capitani Clito, Peccatori Ennio, Bini Benito), Strum. e automaz., 1957, **5**, № 1, 33—35 (итал.)

Для определения CH_3CHO применяют спец. анализатор, принцип действия которого основан на изменении электрич. сопротивления металла в зависимости от изменения т-ры при экзотермич. р-ции сожжения CH_3CHO. Для металлич. Pt, обладающей достаточной хим. инертностью и используемой в указанном приборе, температурный коэф. сопротивления составляет $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ *ом/град*. При сожжении 2 молей CH_3CHO выделяется 279,2 *ккал*. Для измерения сопротивления Pt-проволоки, помещенной в трубке стекла пирекс, через который проходит поток анализируемых отходящих газов, и куда подается O_2 в кол-ве, достаточном для сожжения CH_3CHO, пользуются мостиком Уитстона (приведена общая и электрич. схема прибора). Оптимальная т-ра сожжения составляет 420—440°. Прибор градуируют по результатам спектрофотометрич. (в УФ-области) определения CH_3CHO в р-ре. Прибор снабжен самописцем. Т. Леви

60903. Летучие органические кислоты табачного дыма. Байск, Уайлдер, Хобс (Volatile organic acids of tobacco smoke. Buyske Donald A., Wilder Pelham, Jr, Hobbs Marcus E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 105—108 (англ.)

Табачный дым пропускают через 5 последовательно включенных ловушек, охлаждаемых при —70°. Конденсат растворяют в эфире, несколько раз экстрагируют 0,5%-ным водн. р-ром NaOH и pH объединенных экстрактов устанавливают на уровне 8,0. Р-р концентрируют в вакууме до 50 *мл*, прибавляют насыщ. р-р винной к-ты до pH 2,5, перегоняют с водяным паром (1 *л*), pH устанавливают на уровне 7,0 (используют 0,30 н. NaOH) и высушивают в вакууме досуха. Аликвотную часть навески растворяют в 2 *M* водн. р-ре глицина, устанавливают соответствующий pH (в зависимости от присутствующих к-т) и хроматографируют на колонке из SiO_2, пропитанного 2 *M* водн. р-ром глицина (22 *мл* р-ра глицина на 25 *г* SiO_2). Элюирование производят смесями C_4H_9OH и $CHCl_3$, взятых в разных отношениях. Содержание к-ты в каждой фракции определяют титрованием 0,01 н. метаноловым р-ром NaOH по бромтимоловому синему. Приведены значения R_f для разных к-т. Д. Васкевич

60904. Модифицированный метод фотометрического определения аминокислот при помощи нингидрина. Розен (A modified ninhydrin colorimetric analysis for amino acids. Rosen Hyman), Arch. Biochem. and Biophys., 1957, **67**, № 1, 10—15 (англ.)

Разработанный ранее метод определения аминокислот (АК) (РЖХим, 1955, 49274) модифицирован для его использования в условиях колоночной хроматографии. К 1 *мл* пробы, содержащей 0,02—0,4 μ моля АК добавляют 0,5 *мл* цианидно-ацетатного буферного р-ра (0,0002 *M* NaCN в ацетатном буфере с pH 5,3—5,4) и 0,5 *мл* 3%-ного р-ра нингидрина в метилцеллозольве. Нагревают 15 мин. в водяной бане при 100°. Через 10—12 мин. р-р извлекают из бани, быстро добавляют 5 *мл* *изо*-C_3H_7OH-H_2O (1 : 1), охлаждают до 18—20° и фотометрируют при 570 *мμ* (пролин и оксипролин при 440 *мμ*). Оптич. плотность р-ра должна составлять < 8; в противном случае применяют соответствующее разбавление. Метод пригоден для анализа хроматографич. фракций АК, а также для анализа смесей АК. Т. Леви

60905. Йодометрический метод количественного определения *n*-аминосалицилата натрия. Илиев (Йодометричен метод за количествено определяне на натриев пара-аминосалицилат. Илиев М.), Фармация (Бълг.), 1957, **7**, № 1, 22—24 (болг.; рез. русск.)

Навеску *n*-аминосалицилата Na (**I**) ~ 0,4 *г* растворяют в воде, р-р разбавляют до 100 *мл*; к 15 *мл* полученного р-ра в колбе для определения йодных чисел добавляют 10 *мл* 0,1 н. р-ра J_2 и через 10 мин. избыток J_2 оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. 1 *мл* 0,1 н. р-ра J_2 эквивалентен 0,010556 *г* **I**. При определении **I** в таблетках 1 таблетку растворяют в 40—50 *мл* воды, р-р фильтруют и фильтрат разбавляют до 100 *мл*. Полученные результаты хорошо совпадают с данными аргентометрич. метода. И. Каринская

60906. Определение ариламидов 3-окси-2-нафтойной кислоты и родственных соединений. Дарувалла, Десаи (Estimation of arylamides of 3-hydroxy-2-naphthoic acid and related compounds. Daruwalla E. H., Desai N. F.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 116—118 (англ.)

Навеску 0,1 ± 0,005 *г* ариламида 3-окси-2-нафтойной к-ты (**I**) замешивают в пасту с 5 *мл* C_2H_5OH, прибавляют 2 *мл* 2,5 н. NaOH и 50 *мл* дистил. воды (для растворения в-ва) и разбавляют до 100 *мл*. В одну конич. колбу емк. 250 *мл* наливают 50 *мл* дистил. воды, нейтрализованной 0,01 н. р-ром NaOH в присутствии 2 капель фенолфталеина (**II**), в другую колбу 50 *мл* 95%-ного C_2H_5OH, нейтрализованного 0,01 н. р-ром NaOH в присутствии 1 *мл* 0,2%-ного р-ра щел. голубого 6 В (Na-соль сульфированного трианилинтрифенилкарбинола) (**III**). В обе колбы прибавляют 10 *мл* р-ра **I** и титруют 0,05 н. р-ром HCl до исчезновения розовой окраски (в случае **II**) и до появления ясно-голубой окраски (в случае **III**). Содержание ариламида в исходном р-ре x (в %) равно $x = (V_1 - V_2) \cdot KM \cdot 100/1000$, где V_1 и V_2 — соответственно кол-ва израсходованного р-ра HCl на титрование с **II** и **III**, K — поправочный коэф. для приведения нормальности к-ты к точно 0,05 н., M — мол. вес **I**. Метод применен для определения фениламида, хлор-, нитро-, метил- и метоксифениламидов 3-окси-2-нафтойной к-ты и других аналогичных соединений, а также салициловой к-ты и салициламида. Д. Васкевич

60907. Определение общего содержания креатинина в пищевых продуктах. Пфейль (Beitrag zur Bestimmung des Gesamtkreatinins in Lebensmitteln. Pfeil D.), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 1, 5—7 (нем.)

Улучшен фотометрич. метод определения общего содержания креатинина (**I**) (РЖХим, 1956, 22798) путем использования УФ-лучей для обнаружения пятен на бумажных хроматограммах. Высушенную хроматограмму (бумага Шлейхер-Шюлль 2043b) наблюдают в УФ-свете при 253,7 *мμ* с использованием желтого светофильтра OG-4. Темные пятна на светлом фоне, соответствующие **I**, отмечают, вырезают и далее продолжают анализ, как описано ранее. Определяемый минимум 3—5 *μг* **I**. Мол. коэф. экстинкции 6448. Максимум светопоглощения **I** находится при 235 *мμ*, минимум светопоглощения — при 216 *мμ*. Л. Горин

60908. Потенциометрическое титрование гидроперекисей и перкислот в безводном этилендиамине. Мартин (Potentiometric titration of hydroperoxides and peracids in anhydrous ethylenediamine. Martin A. J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 79—81 (англ.)

Перкислоты, первичные и вторичные гидроперекиси и H_2O_2 титруют потенциометрически р-ром аминоэтилата Na в безводн. этилендиамине с Sb-электродом. Титрующий р-р готовят растворением чистого Na в этаноламине и разбавлением полученного р-ра этилендиамином; титр ~ 0,25 н. р-ра устанавливают по бензойной к-те и фенолу. Р-р во избежание проникновения CO_2 хранят в атмосфере N_2. Для титрования отмеряют 50 *мл* этилендиамина в стакан без носика, при-

бавляют навеску анализируемого в-ва и включают магнитную мешалку. Стакан как можно быстрее закрывают спец. резиновой крышкой и титруют, прибавляя р-р из автоматич. бюретки. Потенциал полунейтрализации зависит от структуры перекиси, что дает возможность использовать полученные данные не только для колич. определения, но и для качеств. анализа. Смесь нескольких перекисей дает кривую титрования с несколькими точками перегиба. Точность метода 2%.
Д. Васкевич

60909. **Способ определения уксусного ангидрида в смеси с уксусной кислотой. Эллерингтон, Николлс** (A method for the determination of acetic anhydride in mixtures with acetic acid. Ellerington T., Nicholls J. J.), Analyst, 1957, **82**, № 973, 233—237 (англ.)

Метод основан на взаимодействии уксусного ангидрида с анилином в среде лед. CH_3COOH (**I**) и оттитровывании избытка анилина р-ром $HClO_4$ в **I**. Конец титрования определяют потенциометрически или визуально с кристаллич. фиолетовым. В сухую мерную колбу емк. 100 *мл* вносят навеску исследуемой смеси, содержащую ~1 *г* уксусного ангидрида и разбавляют до метки лед. **I**. В склянку емк. 150 *мл* с притертой стеклянной пробкой вносят 50 *мл* 0,1 н. р-ра анилина в лед. **I**, прибавляют 20,0 *мл* приготовленного р-ра пробы и оставляют не менее чем на 40 мин.; переносят количественно содержимое в колбу для титрования, прибавляют **I** и избыток анилина титруют 0,1 н. р-ром $HClO_4$ в лед. **I**. Титруют со стеклянным электродом или визуально с кристаллич. фиолетовым (0,1 *г* кристаллич. фиолетового растворяют в 100 *мл* лед. **I**, на каждые 50 *мл* исследуемого р-ра берут 0,1 *мл* р-ра индикатора). Индикатор меняет цвет от фиолетового при $pH > 3,5$ до желтого при $pH < 1$. В точке эквивалентности (pH 0,6) индикатор чисто-зеленого цвета. Для точности титрования окраску сравнивают с окраской буферных р-ров (0,1 *мл* р-ра индикатора на 50 *мл* р-ра) с pH 0,7; 0,6 и 0,5, окраска которых соответственно сине-зеленая, чисто-зеленая и желто-зеленая. Для приготовления буферных р-ров к 50 *мл* 1 н. р-ра ацетата Na в лед. уксусной к-те прибавляют 10 *мл* 99—100%-ной **I** и соответственно 8,9; 10,5 или 12,5 *мл* 10,0 н. р-ра $HClO_4$. Приведена схема ячейки для потенциометрич. титрования.
Д. Васкевич

60910. **Поведение редуктона при определении аскорбиновой кислоты. Сиварама-Састри, Сарма** (Behaviour of reductone in ascorbic acid estimation. Sivarama Sastry K., Sarma P. S.), Current Sci., 1957, **26**, № 2, 52, (англ.)

Приведен сравнительный обзор методов определения аскорбиновой к-ты в присутствии редуктона (продукта превращения глюкозы при нагревании со щелочью). Показано, что ранее разработанный метод (РЖХимБх, 1956, 17391) дает точные результаты.
Д. Васкевич

60911. **Быстрый, простой и точный метод определения сульфонамидов. Кум-Татт** (A rapid, simple and accurate method for the determination of sulphonamides. Kum-Tatt Lee), Analyst, 1957, **82**, № 972, 185—188 (англ.)

Описан аргентометрич. метод определения сульфонамидов, образующих нерастворимые осадки с $AgNO_3$. Метод прямого титрования: 200 *мг* пробы растворяют в 50 *мл* ацетона при нагревании, добавляют 1 *мл* 0,5%-ного р-ра $K_2Cr_2O_7$ и ~1 *г* MgO и титруют 0,05 н. р-ром $AgNO_3$ до появления устойчивой красной окраски. Весовой метод с применением обратного титрования: 200 *мг* пробы растворяют в 25 *мл* ацетона при нагревании, добавляют 50 *мл* 0,1 н. р-ра $AgNO_3$ и нагревают на водяной бане 0,5 часа; осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат до постоянного веса. К фильтрату и промывным водам добавляют 4 *мл* 10%-ного р-ра железо-аммониевых квасцов, 10 *мл* 10%-ной HNO_3 и титруют 0,1 н. р-ром NH_4SCN до появления красной окраски. Результаты определения сульфапиридина, сульфамеразина, сульфадиазина, сульфадимидина, сульфатиазола, фталилсульфатиазола и сукцинилсульфатиазола вполне удовлетворительны.
Р. Моторкина

60912. **Хроматография смесей сахаров на бумаге из стеклянного волокна. Яйме, Кнолле** (Papierchromatographie von Zuckergemischen auf Glasfaserpapieren. Jayme G., Knolle H.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 7, 243—246 (нем.; рез. англ., франц.)

При применении для хроматографирования целлюлозной бумаги сказывается влияние адсорбции, что не имеет места при использовании бумаги из стеклянного волокна (БСВ). Хроматограмма из БСВ, пропитанной фосфатным р-ром, прочнее и лучше хроматограмм обычного типа. Указанная БСВ применена для хроматографич. разделения сахаров.
Т. Лунина

60913. **Быстрый хроматографический метод определения сахаров на бумаге из стеклянного волокна, пропитанной кремневой кислотой. Диккерт, Моррис** (Rapid chromatographic method for sugars using glass paper impregnated with silicic acid. Dieckert Julius W., Morris Nelle J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 31—32 (англ.)

Р-ры сахаров (10—50 γ) наносили на бумагу в форме спирт. р-ров, сушили и после установления равновесного состояния в камере хроматографировали в восходящем потоке (30—120 мин.); в качестве р-рителя употребляли смесь 100 *г* C_6H_5OH, 200 *мл* эфира и 125 *мл* ацетона; после растворения C_6H_5OH добавляли 25 *мл* воды. Эфир и ацетон испаряли на воздухе. C_6H_5OH удаляли при нагревании, обрабатывали хроматограмму конц. серной к-той или фосфатом *п*-анизидина и наблюдали в отраженном свете. R_f для *l*-рамнозы, *d*-ксилозы, *l*-фруктозы, *d*-глюкозы, сахарозы и рафинозы соответственно равен 0,74—0,75; 0,65; 0,52; 0,44—0,45; 0,19—0,22 и 0,02. Конц. H_2SO_4 дает хорошие результаты для определения местоположения указанных сахаров; фосфат *п*-анизидина менее чувствителен.
Т. Леви

60914. **Определение удельной активности сахаров, меченных C^{14}, на бумажных хроматограммах с применением автоматического прибора для сканирования. Робертс, Карлтон** (Determination of specific activity of carbon-14-labeled sugars on paper chromatograms using an automatic scanning device. Roberts Henry K., Carleton Frederick J.), 1956, **28**, № 1, 11—16 (англ.)

Описаны 2 метода колич. определения уд. активности сахаров (применяют спец. прибор) в р-рах, оставшихся после биологич. исследований и подвергавшихся хроматографированию на бумаге. При 1-м методе используют ф-лу, связывающую величину площади под соответствующей кривой сканирования с общей активностью р-ра. При 2-м методе применяют стандарты с известным содержанием сахара с C^{14}. Погрешность определения уд. активности лактозы, галактозы и глюкозы, меченных C^{14}, по обоим методам не превышает 3%.
Т. Лунина

60915. **Количественное определение восстанавливающих сахаров и сахарозы, разделенных методом хроматографии на бумаге. Шалленбергер, Мурс** (Quantitative determination of reducing sugars and sucrose separated by paper chromatography. Shallenberger R. S., Moores R. G.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 27—29 (англ.)

Для разделения сахаров (С) предложен метод хроматографии в нисходящем потоке; по 10 μ*л* экстракта, содержащего 10—100 γ С, наносили на полоску бумаги (57 × 46 *см*) ватман № 1; в качестве р-рителя употребляли верхний слой смеси C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O

(4 : 1 : 5); хроматографировали 18 час. Высушенные при 18—20° хроматограммы опрыскивали смесью 50 *мл* 95%-ного C_2H_5OH, 1 *мл* $C_6H_5NH_2$ и 35 *мл* 0,2 *M* $H_2C_2O_4$ и сравнивали с контрольными. Затем хроматограммы выдерживали 7 мин. при 105°, вычисляли площади пятен, вырезали участки пятен, обрабатывали их водой (по 3 *мл*), к вытяжке сахарозы добавляли 1 каплю р-ра инвертазы (0,1 *г* в 10 *мл* воды) и выдерживали ~18 час. для гидролиза. Вытяжки С подвергали немедленному анализу: добавляли 1 *мл* реактива (смесь, 25 : 1, реактивов А и В; реактив А готовят растворением 25 *г* Na_2CO_3, 25 *г* К-Na-тартрата, 20 *г* $NaHCO_3$ и 200 *г* Na_2SO_4 в ~ 800 *мл* воды и разбавлением р-ра до 1 *л*; р-р В готовят прибавлением к 100 *мл* 15%-ного р-ра $CuSO_4$ 1—2 капель конц. H_2SO_4), выдерживали 20 мин. в кипящей водяной бане, охлаждали, добавляли 1 *мл* арсенатно-молибдатного реактива (Nelson N. J., J. Biol. Chem., 1944, **153**, 375), через 10 мин. разбавляли до 10 *мл*, декантировали и фотометрировали при 500 *мμ*. Вводили поправку на поглощение бумаги (приведено расчетное ур-ние). При 10—200 γ С закон Бера выполняется; среднеквадратичная погрешность < 5 γ. Метод применен для анализа экстрактов растительных материалов и пищевых продуктов. Т. Леви

60916. Обнаружение сахарозы в молоке методом хроматографии на бумаге. Кастильони, Пиллери (Papierchromatographischer Nachweis der Saccharose in der Milch. Castiglioni A., Pilleri R.), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 3, 187—188 (нем.)

На полоску бумаги ватман № 1 наносят 0,1—0,3 *мл* уксуснокислого р-ра сыворотки и хроматографируют в восходящем потоке, употребляя в качестве подвижной фазы верхний слой смеси 50 *мл* C_4H_9OH, 10 *мл* 95%-ного C_2H_5OH и 40 *мл* воды. Через 16—20 час. полученную хроматограмму высушивают, опрыскивают р-ром α-нафтиламина (0,5 *г* препарата растворяют в 50 *мл* 95%-ного C_2H_5OH и 2,5 *мл* конц. HCl) и сушат 3—4 мин. при 100°. В присутствии сахарозы ниже розового пятна молочного сахара появляется коричневое пятно. При 25° R_f для молочного сахара 0,024, для сахарозы 0,064. Метод применим для открытия ⩾0,04% сахарозы. Т. Леви

60917. Количественное хроматографическое определение декстрозы в смесях сахаров. Мак-Дональд (Quantitative chromatographic procedure for determining dextrose in sugar mixtures. McDonald Emma J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 32—34 (англ.)

Растворы меда (20 *г* в 100 *мл* р-ра) и синтетич. смеси сахаров (5 *г* декстрозы (I) в 100 *мл* р-ра) наносят (20 *μл*) на хроматографич. бумагу (ХБ) ватман № 3 и хроматографируют 65 час. в нисходящем потоке смесью C_4H_9OH-C_2H_5OH-H_2O при 18—20°; в течение указанного периода времени ХБ дважды извлекают из камеры, подсушивают и вновь помещают в камеру. Затем контрольную хроматограмму сушат при 18—20°, опрыскивают 0,3%-ным спирт. р-ром *n*-аминогиппуровой к-ты, подсушивают, выдерживают 5 мин. при 120° и обнаруживают местоположение I, левулозы и сахарозы в УФ-свете. Отмечают пятно I, вырезают соответствующий сегмент и переносят на промытую и высушенную бумагу из стеклянного волокна (Х934-Н). Для этой цели участок I прижимают к бумаге из стеклянного волокна; окружающие участки ХБ смачивают жиром; оба сорта бумаги прикладывают друг к другу матовой поверхностью; операция переноса продолжается 3 часа. I определяют модифицированным фосфатным методом (Somogyi M., J. Biol. Chem., 1945, **160**, 61); кол-во реактива увеличивают до 7 *мл*, общий объем р-ра до 14 *мл*; для нейтр-ции употребляют бо́льшее кол-во к-ты. Описанным методом определяют 0,5—2 *мг* I; погрешность определения составляет от +0,07 до —0,03 *мг*. Т. Леви

60918. Реакция между дигитоксином и 3,5-динитробензойной кислотой. Таттье (The reaction between digitoxin and 3 : 5-dinitrobenzoic acid. Tattje D. H. E.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1957, **9**, № 1, 29—34 (англ.)

Изучено влияние различных факторов на определение дигитоксина (I) с помощью 3,5-динитробензойной к-ты (II). Найдены следующие оптимальные условия проведения р-ции: ~ 0,8 *мг* I растворяют в 4 *мл* C_2H_5OH смешивают с 5 *мл* 2%-ного спирт. р-ра II, добавляют 1 *мл* 1,5 н. NaOH и через 4 мин. фотометрируют при 5400 А. Закон Бера соблюдается; коэф. экстинкции *E* (1%, 1 *см*) = 111 ± 1,5 (при 20°). Для каждого определения следует приготовлять свежий р-р сравнения (все реактивы, кроме определяемого в-ва). Р-ры II в C_2H_5OH могут сохраняться в течение нескольких дней. А. Ревзин

60919. Цветная реакция между 17-кетостероидами и 3,5-динитробензойной кислотой. Коэн, Калушинер (Color reaction between 17-ketosteroids and 3,5-dinitrobenzoic acid. Cohen Sasson, Kaluszyner Asher), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 161—164 (англ.)

На основании изучения некоторых динитросоединений с целью их применения для определения 17-кетостероидов в моче в качестве наиболее подходящего реактива выбрана 3,5-динитробензойная к-та. Смешивают 0,2 *мл* метанолового р-ра ацетата дегидроэпиандростерона (0,20—2,00 *мг/мл* по дегидроэпиандростерону), 0,2 *мл* 4%-ного метанолового р-ра, 3,5-динитробензойной к-ты и 0,2 *мл* 5 н. водн. р-ра КОН. Смесь перемешивают, выдерживают в темноте 60 мин. при 25°, разбавляют 75%-ным метанолом до 10 *мл*, перемешивают и через 3—5 мин. фотометрируют со светофильтром № 550 (550 *мμ*). Закон Бера соблюдается при 0,040—0,300 *мг* в-ва. Метод применен к анализу мочи. Д. Васкевич

60920. Микрохимическая идентификация некоторых мало распространенных алкалоидов. Кларк (Microchemical identification of some less common alkaloids. Clarke E. G. C.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1957, **9**, № 3, 187—192 (англ.)

Для 40 алкалоидов описаны формы кристаллов, образованных алкалоидом и одним из следующих реактивов: роданид аммония, цианиды Au и К, бромид Pt, $CH_3AsO(ONa)_2$, пикролоновая, тринитробензойная и стифниновая к-ты. Открываемый минимум 0,025—0,5 γ. Приведены микрофотографии некоторых типичных кристаллов. Исследованы также цветные р-ции алкалоидов со следующими реактивами: формальдегидсерная к-та, ванадат и молибдат аммония и двуокись Se; проведена колориметрич. проба Витали. Открываемый минимум 0,025—0,5 γ. Д. Васкевич

60921. Определение и разделение алкалоидов в лекарственном сырье и лекарствах с помощью ионообменных смол. Камп (Het bepalen et scheiden van alkaloiden in enige plantaardige geneesmiddelen en hun preparaten met behulp van ionenuitwisselaars op harsbasis. Kamp W.), Pharmac. weekbl., 1957, **92**, № 1, 1—24 (гол.; рез. англ.)

При выделении алкалоидов (А), содержащихся в tinctura chinae, к 5 *г* анализируемого в-ва добавляют 50 *мл* 70%-ного C_2H_5OH и 1 каплю 4 н. HCl, и полученный р-р пропускают со скоростью 12 капель в 1 мин. через колонку (К), заполненную катионитом IMAC-C22 в Н-форме. К сначала промывают смесью 50 *мл* 70%-ного C_2H_5OH с добавкой 1 капли 4 н. HCl, а затем 50 *мл* 50%-ного C_2H_5OH. Оставшийся C_2H_5OH вымывают из К водой, и удаляют окрашенные в-ва промыванием К смесью 70 *мл* 10%-ного NH_4OH, 4 *мл* 4 н. HCl и 26 *мл* воды. Затем К промывают водой до удаления иона Cl^- и элюируют А пропусканием 100 *мл* 1 н.

NH_4OH в 96%-ном C_2H_5OH. В элюате соответствующими методами определяют отдельные А. Описанный метод применим также для выделения суммы А из tinctura ipecacuanhae. Полученную смесь разделяют на фенольные и нефенольные А. Для выделения нефенольных А смесь растворяют в C_2H_5OH, полученный р-р пропускают через К с амберлитом IR A-400 и элюируют А при помощи 50 *мл* 50%-ного C_2H_5OH; элюат титруют 0,1 н. р-ром HCl по бромфеноловому синему. Затем из К вымывают водой C_2H_5OH и количественно элюируют фенольные А пропусканием 100 *мл* 1 н. HCl. Для разделения А опия 1 *г* порошкообразного опия обрабатывают 100 *мл* 0,1 н. HCl, фильтруют р-р через слой ваты, собирают фильтрат в К со смолой IMAC-C22, промывают остаток и К водой (50 *мл*), а затем 70%-ным C_2H_5OH (50 *мл*). C_2H_5OH вымывают из К водой и элюируют морфин и нарцеин 100 *мл* 1 н. NH_4OH (фракция I). Затем пропускают еще 100 *мл* 1 н. NH_4OH для элюирования кодеина (фракция II). Оставшиеся А элюируют 100 *мл* 1 н. NH_4OH в C_2H_5OH (фракция III). Для очистки фракции I ее выпаривают, растворяют в 100 *мл* 50%-ного CH_3OH, пропускают последовательно через две К с амберлитом IRA-400, промывают 50%-ным CH_3OH (50 *мл*), а затем водой и элюируют морфин ацетатным буферным р-ром с pH 4,6. После удаления морфина элюируют нарцеин ацетатным буферным р-ром с pH 4,0. Фракцию II выпаривают, и остаток растворяют в 50 *мл* 0,1 н. HCl. Р-р пропускают через К со смолой IMAC-C22, промывают К водой (50 *мл*) и смесью (50 *мл*) из 70 *мл* 10%-ного NH_4OH, 4 *мл* 4 н. HCl и 26 *мл* воды. Затем К промывают водой до удаления ионов Cl^-. Кодеин, освобожденный вышеуказанной обработкой от примесей, элюируют 100 *мл* 1 н. NH_4OH в 96%-ном C_2H_5OH. Аналогичным способом очищают фракцию III. Из К со смолой IMAC-C22 сначала элюируют папаверин пропусканием 50 *мл* буферного р-ра NH_4OH-CH_3COONH_4 в 80%-ном C_2H_5OH (pH 8). Затем пропускают еще 150 *мл* того же р-ра и элюируют наркотин. Наконец, пропусканием 50 *мл* 1 н. NH_4OH в 96%-ном C_2H_5OH элюируют тебаин. В элюатах соответствующими методами определяют отдельные А. Ионообменивающие смолы применяются также при определении морфина и гидрастина. Н. Полянский

60922. Количественное определение алкалоидов, в частности эфедрина, и других оснований с помощью тетрафенилборнатрия. Количественное определение ионов калия в калиевых солях, применяемых в фармации. Келлер, Вейсс (Zur quantitativen Erfassung von Alkaloiden, insbesondere von Ephedrin und anderen Basen mit Hilfe von Natriumtetraphenyloborat. Zugleich Überprüfung der quantitativen Erfassung von Kaliumionen in pharmazeutisch gebräuchlichen Kaliumsalzen. Keller W., Weiss F.), Pharmazie, 1957, **12**, № 1, 19—24 (нем.)

При определении K^+ ~10 *мг* анализируемой пробы растворяют в 20 *мл* воды, нагревают до 40—50° и медленно при перемешивании добавляют 5 *мл* 3%-ного хорошо профильтрованного р-ра тетрафенилборнатрия (I). После охлаждения до 20° р-р фильтруют и промывают холодной водой (30—40 *мл*), к которой предварительно добавлено 3 *мл* I и 0,5 *мл* лед. CH_3COOH на 100 *мл*. Осадок отсасывают и высушивают до постоянного веса при 120°. При определении алкалоидов и других оснований 10—50 *мг* навески растворяют в 20—50 *мл* воды, устанавливают pH на уровне 4—5 и осаждают 0,1 *M* р-ром I при ~40° и перемешивании. Охлаждают до 18°, через 10 мин. после осаждения фильтруют, промывают при помощи 10—50 *мл* той же промывной воды, что и при определении K^+. Фенилборалкалоид высушивают в тех же условиях, как описано выше. Метод применим для определения хлоргидратов морфина и новокаина, фосфата кодеина, нитрата стрихнина, пирамидона, антипирина и эфедрина. Описано также титриметрич. определение алкалоидов и других оснований ацидиметрич. и аргентометрич. способами. Б. Шемякин

60923. Идентификация глюкозидов, фуранохромонов, алкалоидов и их солей методом определения эвтектического плавления. Глузман М. Х., Рубцова В. П., Аптечн. дело, 1957, **6**, № 1, 10—14

Методом контактного плавления определены т-ры плавления эвтектик более 130 бинарных систем, содержавших в качестве одного из компонентов глюкозиды, фуранохромоны, алкалоиды и их соли. Установлена возможность простого и точного определения идентичности и чистоты лекарственных препаратов по т-рам плавления эвтектич. смесей. В качестве 2-го компонента применены некоторые широко распространенные лекарственные в-ва и низкоплавкие органич. соединения. Приведены результаты испытания ряда в-в; во многих случаях расхождение составляет только 0,5°, реже 1—2°. Метод позволяет идентифицировать высокоплавкие и неплавящиеся (теобромин и натрий салициловый) лекарственные в-ва. Б. Шемякин

60924. Хроматографическое разделение алкалоидов на бумаге. (Краткий обзор). Никонов Г. К., Аптечн. дело, 1957, **6**, № 2, 64—68

60925. Выделение, характеристика и количественное определение органических оснований из различных лечебных препаратов с помощью дисульфимидов. Сообщение I. Рунге, Энгельбрехт, Франке (Isolierung, Charakterisierung und quantitative Bestimmung basischer organischer Wirkstoffe aus verschiedenen Arzneimitteln mit Hilfe von Disulfimiden. 1. Mitt. Runge F., Engelbrecht H.-J., Franke H.), Pharmazie, 1957, **12**, № 1, 8—13 (нем.)

Для выделения, характеристики и определения первичных, вторичных, третичных и четвертичных аминов наиболее пригодна Na-соль 4,4'-дихлордифенилдисульфимида, получаемая при взаимодействии *n*-хлорбензолсульфохлорида (в ацетоновом р-ре) с NH_4Cl и NaOH. Многие лечебные препараты (ЛП) содержат основные органич. азотистые в-ва и их соли, которые с помощью солей дисульфимида можно легко выделить и анализировать. Р-ры из ампул анализируют непосредственно, а таблетки предварительно экстрагируют. Результаты, полученные для большого числа ЛП (в виде водн., ацетоновых или спирт. р-ров), представляющих практич. интерес, табулированы. Приведены примеры качеств. и колич. анализов некоторых ЛП. Б. Шемякин

60926. К вопросу о фотометрическом определении пенициллина при помощи *n*-диметиламинобензальдегида. Гашпер, Колшек, Перпар (Beitrag zur photometrischen Bestimmung von Penicillin mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd. Gašper T., Kolšek J., Perpar M.), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 2, 98—102 (нем.)

При взаимодействии продукта кислотного гидролиза пенициллина с *n*-диметиламинобензальдегидом образуется окрашенное соединение, пригодное для фотометрирования. К навеске ~20—50 *мг* добавляют 6 н. H_2SO_4 в таком кол-ве, чтобы соотношение между кол-вом анализируемого в-ва (в *мг*) и кол-вом добавленной к-ты (в *мл*) соответствовало 10 : 1. Смесь кипятят с обратным холодильником 1 час на водяной бане (р-р приобретает оранжевую окраску) и разбавляют до 25 *мл*. К 0,5—3 *мл* полученного р-ра добавляют 2 *мл* 1%-ного р-ра *n*-диметиламинобензальдегида в 2 н. HCl, выдерживают 15 мин. на водяной бане, охлаждают, добавляют 2 *мл* пиридина, встряхивают, разбавляют до 25 *мл* и фотометрируют при 510 *мμ*. Закон Бера выполняется при $\leqslant$0,08 *мг/мл* пенициллина. Определяемый минимум соответствует 0,01 *мг/мл* пенициллина. Т. Леви

60927. Разложение пенициллиновых препаратов. Определение пенициллиновой кислоты. Флодерер, Фаркаш (Penicillin-készítmények bomlása: penicilloinsav meghatározása. Flóderer István, Farkas Sándorné), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 6, 209—211 (венг.; рез. англ.)

Изучены причины приобретения препаратами пенициллина (I) желтой окраски. Установлено, что между белой или желтой окрасками I и содержанием влаги в I взаимосвязи не наблюдается. Для исследования продуктов разложения применен метод Пана (РЖХимБх, 1956, 8433). Установлено, что определение пенициллиновой к-ты (II) этим методом не специфично, одновременно положительную р-цию показывает и другой продукт разложения — пеницилламин. I и пеницилламин можно определять совместно, и их общее кол-во выражать в II. I от продуктов его разложения отделяли экстрагированием хлороформом в присутствии фосфатно-цитратного буферного р-ра с рН 4,8 насыщенного сульфатом аммония. Найдено, что белые препараты, не приобретавшие другой окраски в течение 1—1,5 года, содержат < 1% II. II весьма реакционноспособен и его дальнейшее разложение может являться причиной изменения окраски препаратов I. Показано, что гигроскопичность препаратов I в присутствии II повышается в 2—3 раза. И. Криштофори

60928. Фотометрический метод определения атофафана и атофан-натрия. Коен (Колориметричен метод за определяне на атофан и атофан-натрий. Коен В.), Фармация (Бълг.), 1957, **7**, № 1, 24—28 (болг.; рез. русск.)

При взаимодействии атофана (I) и атофан-натрия (II) с α-нафтолом в среде HCl образуется окрашенное в оранжево-красный цвет соединение, пригодное для фотометрирования. К 1 *мл* ~0,25%-ного р-ра анализируемого в-ва в 0,05 н. NaOH добавляют 0,2 *мл* 25%-ной HCl и 2 *мл* 5%-ного спирт. р-ра α-нафтола. Через 10 мин. фотометрируют в 0,5-*см* кювете фотометра Пульфриха с фильтром S47, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь реактивов. Закон Бера выполняется при 0,5—5 *мг* I или II. Продолжительность определения 15 мин.; погрешность ±2%. Новокаин, салицилат Na, аспирин, пирамидон, фенацетин, люминал, кофеин, кодеин и дионин не мешают. И. Каринская

60929. Рефрактометрический метод определения кордиамина. Мискиджьян С. П., Аптечн. дело, 1957, **6**, № 1, 48—50

Предложено рефрактометрич. определение кордиамина (I) и его водн. р-рах на основе измерения показателя преломления (ПП) последних при 15, 18, 20, 22°. Зависимость изотерм ПП от состава I прямолинейна и может служить в качестве калибровочных кривых (КК) при определении состава р-ра I. Для введения поправки на т-ру используют ф-лу $n_{t_2} = n_{t_1} \pm \pm 0{,}00020 \cdot \Delta t$, где n_{t_1} — значение ПП при т-ре измерения, n_{t_2} — исправленное значение ПП, Δt — разность между т-рой измерения и т-рой КК. Приведены КК для р-ров I в интервале 20—30%, с помощью которых при очень точном измерении ПП и учете температурного фактора можно определить содержание I с точностью ±0,1%. Б. Шемякин

60930. Оценка метода Зильберга — Портера для определения гидрокортизона плазмы. Питерсон, Каррер, Гуэрра (Evaluation of silber-porter procedure for determination of plasma hydrocortisone. Peterson Ralph E., Karrer Aurora, Guerra Serafim L.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 144—149 (англ.)

Метод определения гидрокортизона (I) в плазме (РЖХимБх, 1956, 1012) изучен и несколько модифицирован: $CHCl_3$ заменен дихлорметаном; для очистки дихлорметана использован силикагель, применена экстракция, не требующая центрифугирования; уменьшено кол-во реактива фенилгидразина; рекомендована выдержка реактива при 18—20°. Установлено, что другие стероиды, образующие бисфенилгидразон в указанных условиях (максимум светопоглощения 410 *мμ*), или присутствуют в плазме лишь в очень небольших кол-вах, или отсутствуют в ней, или не экстрагируются дихлорметаном. Между конц-ней I (⩽20 *экв* на 1 *мл* плазмы) и объемом плазмы наблюдается линейная зависимость. При 5γ % I погрешность определения ~ ±5%, при 15γ% 1 ± 1,5% и при 50γ% ± 0,5%. Т. Леви

60931. Хроматография фосфолипидов и родственных соединений на бумаге из стеклянного волокна, пропитанной кремневой кислотой. Браун, Йидон, Голдблатт, Диккерт (Chromatography of phospholipides and related compounds on glass paper impregnated with silicic acid. Brown Mona, Yeadon D. A., Goldblatt L. A., Dieckert J. W.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 30—31 (англ.)

Метод разделения фосфолипидов (I) на бумаге из стеклянного волокна, пропитанной кремневой к-той, модифицирован путем замены системы CH_3OH — эфир системой C_6H_5OH — эфир — ацетон — вода (200 *г* C_6H_5OH растворяют в 400 *мл* эфира, добавляют 250 *мл* ацетона и 50 *мл* воды). Камеру с р-рителем выдерживают для создания равновесных условий 2—3 часа, 1—10 *мл* I наносят на бумагу, выпаривают и хроматографируют 25—90 мин.; высушивают и идентифицируют I и родственные им в-ва конц. серной к-той, реактивом Драгендорфа (обнаружение лецитина, лизолецитина, сфингомиелина и холина), фосфорномолибдатным реактивом (Levine C., Chargaff E., J. Biol. Chem., 1951, **192**, 465) и нингидрином. R_f для глицерофосфата Na, эталонамина, хлорида холина, лизолецитина, сфингомиелина, димиристоиллецитина, лецитина яиц, глицерина, фосфатидилэтаноламина, линолевой и стеариновой к-т соответственно равен 0,05; 0,11; 0,20; 0,31; 0,50; 0,65; 0,66; 0,76; 0,85; 0,95 и 0,95. Разделения насыщ. и ненасыщ. лицетинов и насыщ. и ненасыщ. к-т не достигнуто. Т. Леви

60932. Полярографическое определение витамина А в рыбьем жире. Келлер, Вейсс (Zur polarographischen Bestimmung des Vitamins A in Lebertran. Keller W., Weiss F.), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 4, 241—245 (нем.)

Метод полярографич. определения витамина А (I) (РЖХимБХ, 1957, 10375) использован для анализа рыбьего жира. Навеску рыбьего жира ⩽ 1 *г*, содержащую 100—300 γ I, омыляют ~ 2 н. спирт. р-ром KOH (5 *мл*) 15 мин., горячий р-р обрабатывают водой (30 *мл*) и встряхивают с эфиром (3 × 30 *мл*). Объединенные эфирные экстракты встряхивают с 15 *мл* воды, 15 *мл* 0,5 н. KOH и опять с водой (~3 × 15 *мл*). Сушат над Na_2SO_4, промывают Na_2SO_4 эфиром (2—3 × 10 *мл*) и отгоняют р-ритель в вакууме при 30°. Полученный остаток растворяют в 10 *мл* бензина и хроматографируют на колонке (высота ~10 *см*) с Al_2O_3, промытой бензином. В качестве р-рителя употребляют бензин (30 *мл*), I в форме спирта элюируют при помощи 50 *мл* смеси 7,5 *мл* эфира и 42,5 *мл* бензина, контролируя процесс элюирования по желтовато-зеленой флуоресценции I в УФ-свете. Элюат выпаривают в вакууме, остаток ростворяют в CH_3OH и полярографируют. Как при фотометрич., так и при полярографич. определении I в рыбьем жире вводят поправку (5%), компенсирующую потери при экстракции и хроматографировании. Т. Леви

60933. Определение терфенилов комбинированным методом микродистилляции и спектроскопии в ин-

фракрасной области с использованием прессованных таблеток. Коликман, Фиш, Бьярке (Analysis of the terphenyls by a compressed pellet infrared method involving micro-distillation. Colichman Eugene L., Fish Raymond F., Bjarke George O.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 3, 250—258 (англ.; рез. нем., франц.)

После частичного разделения изомеров методом дистилляции выполнено определение *о*-, *м*-, и *п*-терфенилов по ИК-спектрам с использованием таблеток из порошкообразного KBr. Для приготовления таблеток из насыщ. р-ра KBr (50 *мл*) осаждали KBr прибавлением (200 *мл*) ацетона, осадок промывали ацетоном и сушили в вакуум-эксикаторе. При последующем растирании порошкообразного KBr добавляли небольшое кол-во CCl_4; прессование производили в вакуум-прессформе (приведена схема). Измерения производили в области 2—15μ при помощи 2 лучевого спектрофотометра Перкина — Эльмера (модель 21) с соляной оптикой. *о*-Терфенил определяли при 12,8 μ, *м*-терфенил — при 9,75 μ, а *п*-терфенил — при 11,92 μ. Описанный метод применим для ИК-анализа различных полифенильных соединений. И. Каринская

60934. Фотометрическое определение фолевой кислоты в присутствии больших количеств солей двухвалентного железа. Хеберли, Бегдин, Шенк (Colorimetrische Bestimmung der Folsäure neben großen Mengen von Eisen (II)-salzen. Häberli E., Béguin E., Schenk G.), Z. analyt. Chem., 1957, **155**, № 6, 415—417 (нем.)

Определение фолевой к-ты (I), основанное на фотометрировании окрашенных продуктов сочетания (ПС) диазотированной *п*-аминобензоилглутаминовой к-ты (II), образующейся при восстановлении I Zn-пылью (Bratton A. C., Marshall E. K., J. biol. Chem., 1939, **128**, 537), сильно затрудняется в присутствии Fe^{2+} ввиду быстрого ослабления окраски ПС. Найдено, что окраска ПС остается стабильной, если диазотирование II и сочетание с N-(1-нафтил)-этилендиамином проводить в присутствии ортофосфатов. Введение 3 *мл* 10%-ной H_3PO_4 перед диазотированием II позволяет проводить определение I в присутствии 1500-кратного кол-ва безводн. $FeSO_4$. А. Немодрук

60935. Фармацевтические препараты и природные лекарственные продукты. Хейкок, Мейдер (Pharmaceuticals and related drugs. Haycock R. P., Mader W. J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 4, Part 2, 697—713 (англ.)

Обзор методов анализа за период 1955 г. — июль 1956 г. Библ. 567 назв. Предыдущий обзор см. РЖХим, 1957, 20770. Ф. Судаков

60936. Капельные реакции на фильтровальной бумаге для идентифицирования главных составных частей *Ammi Visnaga* и продуктов их гидролиза. Рахман, Кассем (Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier zur Identifizierung der Hauptbestandteile von *Ammi Visnaga* sowie ihrer Hydrolyseprodukte. Rahman Abdel Aziz A., Kassem Aly A.), Arch. Pharmazie, 1956, **298/61**, № 6, 284—285 (нем.)

Главные составные части *Ammi Visnaga* келлин (I), виснагин (II), келлоглюкозид (III) и продукты их гидролиза — келлинон (IV), виснагинон (V) и келлол (VI) дают капельные цветные р-ции с 50%-ным р-ром едких щелочей. Реакции проводят на фильтровальной бумаге ватман № 1, нанося на нее по 1 капле 1%-ного р-ра исследуемого в-ва, и после высыхания пятна, 1 каплю р-ра реактива. Окраска пятен развивается через 1—2 мин. I и II дают розовокрасные пятна почти одинакового оттенка, устойчивые в течение 2 час., III — фиолетовое пятно, постепенно исчезающее в течение 2 час., IV — лимонножелтое пятно. V — бесцветное пятно, VI — бледное кровавокрасное, переходящее через 15 мин. в оранжевое и через 1 час в устойчивое кремовое пятно. Дальнейшее дифференцирование в-в осуществляют обработкой полученных пятен одной каплей 10%-ного р-а KJ. В случае I появляется розово-красное пятно, постепенно бледнеющее и исчезающее в течение 20 мин.; II — розово-красное пятно, переходящее в фиолетовое, устойчивое в течение 20 мин.; III — фиолетовое пятно, быстро исчезающее, но по истечении 3 час. вновь развивающееся; IV — лимонножелтое пятно от 1-й обработки бледнеет, но по высыхании бумаги появляется на ее обратной стороне; V — не возникает никакой цветной р-ции, VI — бледное кровавокрасное пятно от 1-й обработки исчезает, но через 2 часа появляется вновь. А. Горюнов

60937. Цериметрическое определение гелиогенового синего СБЛ. Матрка, Навратил (Cerimetrické stanovení Heliogenové modře SBL. Matrka Miroslav, Navrátil František), Chem. prümysl, 1957, **7**, № 1, 21—22 (чешск.; рез. русск., англ.)

При цериметрич. определении гелиогенового синего СБЛ (I) (растворимый сульфированный краситель типа фталоцианина) 0,5—1,5 *г* пробы (смесь с NaCl, содержащая ~24% I) растворяют в 50 *мл* воды и потенциометрически 0,1 н. р-ром $Ce(SO_4)_2$ (Pt- и насыщ. $HgCl_2$-электроды). Н. Туркевич

60938. Разделение фракции нефти C_{18}—C_{25}. Мэр, Маркулайтис, Россини (Separation of the C_{18} to C_{25} fraktion of petroleum. Mair Beveridge J., Marculaitis William J., Rossini Frederick D.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 92—100 (англ.)

Фракцию нефти C_{18}—C_{25} адсорбцией на силикагеле разделяют на следующие части: парафино-циклопарафиновую (часть I) (вымывается 2,24-триметилпентаном), ароматич. (часть II) (вымывается бензолом) и остаточную (вымываемую 2-пропанолом) части. Затем часть II адсорбцией на Al_2O_3 фракционируют на моно, би- и трициклич. ароматич. углеводороды (в качестве элюента используют технич. смесь изооктенов), а часть I — обработкой мочевины на *н*-парафины (часть III) и изопарафины вместе с циклопарафинами. Часть III подвергают фракционированию при низком давлении с отбором фракций, обогащенных индивидуальными *н*-парафинами от C_{18} до C_{24}. Из полученных фракций затем выделяют индивидуальные *н*-парафины кристаллизацией. Е. Мильвицкая

60939. Потенциометрические методы исследования высокомолекулярных соединений нефти. III. Потенциометрическое определение перекисных чисел. Сергиенко С. Р., Галич П. Н., Спивак Л. Л., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 139—142 (рез. англ.)

Разработана методика потенциометрич. (йодометрич. вариант) определения активного О в органич. перекисях (перекиси бензоила и гидроперекиси 1,1-дифенилэтана) в присутствии сильноокрашенной нефтяной смолы. Получены результаты, хорошо совпадающие с результатами обычного индикаторного метода Навеску в-ва растворяют в смеси 20 *мл* абс. изопропилового спирта и 2 *мл* лед. CH_3OOH, добавляют 10 *мл* насыщ. р-ра NaJ в абс. изопропиловом спирте, кипятят на водяной бане 5 мин., добавляют 5 *мл* воды и немедленно титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ на потенциометре ЛП-5 с Pt- и насыщ. $HgCl_2$-электродами при непрерывном пропускании N_2 через титруемый р-р (в тех случаях, когда соприкосновение с воздухом не вызывает осложнений, пропускание N_2 необязательно). Приводится рисунок сосуда для титрования. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 44953. Р. Моторкина

60940. Определение примесей, встречающихся в бензилхлориде, методом инфракрасной спектроскопии. Фриман (Infrared spectrophotometric determination

of impurities occurring in alpha-chlorotoluene (benzyl chloride). Freeman Stanley K.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 63—68 (англ.)

Приведены ИК-спектры поглощения при 2—15μ для *о*-, *м*-, и *п*-хлортолуолов, хлористого бензилидена и *о*- и *п*-хлорангидридов хлорбензойной к-ты. Аналитич. линии (в μ): *п*-хлортолуола 9,18, *о*-хлортолуола 9,49, *м*-хлортолуола 11,70 и хлористого бензилидена 11,98. Перед анализом 100 *мл* исследуемой жидкости перегоняли с дефлегматором Вигро длиной 30,5 *см* и отбирали первые и последние 20 *мл* дистиллата. Определение вели на 2-лучевом регистрирующем спектрофотометре Перкина — Элмера № 21. Наряду со стандартным методом применяли дифференциальный, при котором сравнивали поглощения исследуемого продукта и чистого в-ва. Пользуясь дифференциальным методом, *п*-хлортолуол определяли с точностью ~0,01%, *о*-хлортолуол и α,α-дихлортолуол с точностью ~0,02%. Д. Васкевич

См. также: Определение цистеина и цистина 60992

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

60941. Приборы для науки и производства в 1956 г. Ниман (Het instrument voor wetenschap en bedrijf, 1956. Nieman C.), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 5, 37—46 (гол.)

Обзор новой лабораторной аппаратуры, представленной на выставке в Амстердаме. В. А.

60942. Электромагнитные аналитические регистрирующие весы. Кацнельсон О. Г., Телятников И. П., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азотн. пром-сти, 1954, вып. 3, 224—228

На одно плечо коромысла весов свободно подвешивается постоянный магнит, помещенный внутри неподвижно закрепленного на стойке весов соленоида, который включен в анодную цепь электронной лампы, управляемой фотоэлементом. Сила тока в цепи соленоида, регистрируемая самописцем, пропорциональна изменению веса образца. Весы фиксируют изменение веса от 10 *мг* до 1 *г* с погрешностью <±1%. Н. Москвитин

60943. Торзионные весы К1. Вагнер (Torsní váhy K1. Wagner Jiří), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 9, 386—387 (чешск.)

60944. Вакуумные регистрирующие весы для исследования кинетики и равновесия в гетерогенных системах. Муттик Г. Г., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 1, 263—265 (рез. англ.)

Латунное коромысло со стальной осью подвешено на W-нитях диам. 18μ внутри T-образной трубки. Уравновешивание коромысла производится при помощи укрепленного на нем Fe-сердечника, втягиваемого в электромагнит, и рейтера. Весы снабжены устройством для автоматич. записи, состоящим из дифференциального фотореле, усилителя и потенциометра. Макс. нагрузка 10 *г*, чувствительность 0,1 *мг*. Диапазон взвешивания 1,2 *г*. Н. Москвитин

60945. Типизация при проектировании лабораторий. II. Типовой модуль и размещение строительного оборудования. Хеннель, Писевич (Zagadnienia typizacji przy projektowaniu laboratoriów. II. Typowy moduł w rozwiązaniu budowlano-instalacyjnym. Hennel W., Pisiewicz T.), Przem. chem., 1956, **12**, № 7, 367—371 (польск.)

Рассмотрены возможные варианты подводок к типовому лабор. модулю электропитания, газа, водопровода, канализации и вентиляции с помощью технич. этажей, коридоров и спец. каналов в перекрытиях. Часть I см. РЖХим, 1956, 39918. А. Сарахов

60946. Инфракрасный спектрофотометр для химиков. Вильямс (The infrared spectrophotometer for the chemist. Williams V. Z.), Perkin — Elmer Instrum. News Sci. and Ind., 1957, **8**, № 2, 2 (англ.)

60947. ИК-спектрометр, снабженный призмой и решеткой, приспособленный для изучения кристаллов. Вернью, Делупи (Description d'un spectromètre infrarouge à prismes et à réseaux, adapté à l'étude des cristaux. Vergnoux Anne-Marie, Deloupy Claude), Rev. optique, 1957, **36**, № 1, 20—31 (франц., рез. англ.)

60948. Рефрактометрические измерения. Кассубе (Pomiary refraktometryczne. Kassubé Włodzimierz), Pomiary, automat., kontrola, 1956, **2**, № 2, 56—62 (польск.)

Обзор. Библ. 40 назв. Z. Łada

60949. Литиевый источник света. Харгривс (A source of lithium light. Hargreaves M. K.), Nature, 1957, **179**, № 4556, 434 (англ.)

60950. Спектральная отражательная способность баритовой бумаги. Красильщиков Л. Б., Новосельцев Е. Н., Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 3, 377—378

60951. Установка для спектроскопических исследований при давлениях до 6000 *ат*. Робен, Водар (Appareillage pour études spectrographiques jusqu'à 6000 atmosphéres. Robin J., Vodar B.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 6, 500—501 (франц.)

Описана установка для изучения спектров поглощения газов при давл. ~6000 *ат*. Повышение давления проводится при постоянном объеме за счет нагревания газа, предварительно охлажденного до т-ры жидкого азота. Т. Мейстер

60952. Усовершенствование рентгеновского спектрографа типа Кошуа. Драгомиреску, Волжин (Perfecţionări la spectrograful de raze X de tip Cauchois. Dragomirescu D., Voljin V.), Studii şi cercetări fiz., 1956, **7**, № 2, 327—331 (рум.)

Подробно описаны приспособления к спектрографу, позволяющие помещать кристалл в положение, касательное к фокусирующему кругу (ФК), с точностью до 0,01 *мм*. ФК изготовлен из стали. Движущиеся суппорты, на которых установлены кристаллодержатель и фотографич. пластинка, скользят по ФК на двух цилиндрич. стальных роликах. Суппорты снабжены предметными столиками от микроскопа, с двумя степенями свободы. Указывается способ установки кристалла на спектрографе. Я. Матлис

60953. Прибор для наблюдения малых углов рентгеновской дифракции. Уэртингтон (Small angle X-ray diffraction unit. Worthington C. R.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 2, 66—69 (англ.)

Описан прибор для наблюдения малых углов рентгеновской дифракции, состоящий из трубки с вращающимся анодом и откачиваемой камеры. Трубка

разборная, электронная. Размер фокуса 6 × 1 *мм*. Выход лучей под углом 2°. Анод медный, вращаемый со скоростью 1000 об/мин. Макс. нагрузка 5 *ква* (обычно 80 *ма*, 30 *кв*). Камера с оптич. скамьей, на которой устанавливаются 3 диафрагмы, держатель образца, ловушка и кассета для фотопленки. Расстояние образец — пленка равно 229 *мм*. Первичный пучок на пленке должен иметь ширину 0,28 *мм*. Ширина возможной области завуалирования на пленке 0,56 *мм*. Прибор при наблюдении двух линий на *мм* позволяет разрешить 1000 А. Рентгенограмма на Cu-излучении с Ni-фильтром получена при 80 *ма*, 30 *кв* за 45 мин. М. Уманский

60954. Применение угольных реплик в электронной микроскопии. Бредли (Uses of carbon replicas in electron microscopy. Bradley D. E.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 12, 1399—1412 (англ.)

60955. Новый принцип фокусировки микроскопов с высокой разрешающей способностью и способ автоматической фокусировки с высокой точностью. Бакстер II, Де-Янг, Сент-Джорж, Шерклифф (New principle for focusing a high-power microscope and means for accomplishing the focusing automatically and with great accuracy. Baxter L., II, DeYoung J., St. George R. C. C., Shurcliff W. A.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 1, 76—80 (англ.)

Контроль фокусировки микроскопа осуществляется сравнением основного луча и луча, проходящего через. оптич. систему микроскопа после отражения от исследуемого препарата. Система позволяет автоматически поддерживать фокусировку с точностью 0,1 μ. Применение предлагаемой системы целесообразно при использовании фотографич. или фотоэлектрич. регистрации изображения, а также в УФ- и ИК-микроскопии. В. Лыгин

60956. Дисковый регистрирующий манометр типа MP1. Кропачевский (Manometr rejestrujący tarczowy typ MR1. Kropaczewski Wojciech), Pomiary, automatyka, kontrola, 1956, **2**, № 6, 211—214 (польск.)

Описание принципа действия и конструкции регистрирующего манометра, выпускаемого польской пром-стью. Т. Амбруш

60957. Портативный компрессионный манометр. Флореску (Ein tragbares Kompressionsmanometer. Florescu N. A.), Vakuum-Technik, 1956, **5**, № 8, 195—196 (нем.)

Описан упрощенный манометр Мак-Леода для давл. 10^{-3}—6 *мм* рт. ст. Резервуаром для Hg служит тонкостенная резиновая трубка (T), нижний конец которой закрыт стеклянной пробкой, являющейся опорой прибора. В верхнюю часть T вставлена измерительная часть прибора, состоящая из двух капилляров и шкалы, помещенных в стеклянную защитную трубку, сообщающуюся с измеряемым вакуумом. Объем заливаемой Hg равен 9 *мл*. Для проведения измерения вакуума сжимают T или пальцами, или зажимом, устанавливая необходимую для отсчета высоту столба Hg в капилляре. Прибор компактен, прочен, удобен в обращении и может применяться как в горизонтальном, так и в вертикальном положении. М. Людмирский

60958. Весовой сильфонный манометр. Усольцев В. А., Тр. Н.-и. ин-та гидрометеорол. приборостр., 1957, вып. 4, 120—125

60959. Улучшение характеристик диффузионных насосов применением ловушек, охлаждаемых жидким азотом. Боровик Е. С., Лазарев Б. Г., Федорова М. Ф., Цин Н. М., (Поліпшення характеристик дифузійних насосів застосуванням уловлювачів, охолоджуваних рідким азотом. Боровик Є. С., Лазаревє Б. Г., Федорова М. Ф., Цин Н. М.), Укр. фіз. ж., 1957, **2**, № 1, 87—94 (укр.; рез. русск., англ.)

60960. Значение конечного давления в масляных диффузионных насосах с учетом давления паров рабочего вещества. Рейх (Der Enddruck von Öldiffusionspumpen unter besonderer Berücksichtigung des Dampfdruckes der Treibmittel. Reich G.), Z. angew. Phys., 1957, **9**, № 1, 23—29 (нем.)

60961. Разложение масел в диффузионных насосах. Боровик Е. С., Лазарев Б. Г., Цин Н. М. (Розклад масел у дифузійних насосах. Боровик Є. С., Лазарєв Б. Г., Цин Н. М.), Укр. фіз. ж., 1957, **2**, № 1, 78—86 (укр.; рез. русск., англ.)

60962. Регулируемый капиллярный газовый натекатель. Смитер (Controlled capillary gas leak. Smither R. K.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 11, 964—965 (англ.)

Описан натекатель для регулирования газового потока путем изменения т-ры газа в капилляре. При диаметре стеклянного капилляра 0,5 *мм* изменение т-ры на 500° уменьшает расход газа в 5 раз. Н. Москвитин

60963. Методы измерения диэлектрических проницаемостей, основанные на рассмотрении сверхвысокочастотных четырехполюсников. Олинер, Алтшулер (Methods of measuring dielectric constants based upon a microwave network viewpoint. Oliner A. A., Altschuler H. M.,), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 2, 214—219 (англ.)

Предложены методы измерения диэлектрич. проницаемостей твердых диэлектрич. образцов, основанные на рассмотрении диэлектрич. образца, помещенного в волновод или коаксиальную линию, как четырехполюсника. Измерение входного сопротивления такого четырехполюсника позволяет рассчитать по приведенным в работе соотношениям диэлектрич. проницаемость. Н. Ирисова

60964. Исследование нового метода регистрации ионов в масс-спектрометре. Кузнецов К. Н., Тр. н.-и. ин-та. М-во радиотехн. пром-сти СССР, 1957, вып. 2 (38), 67—76

Разработано приемное устройство с ионно-электронным преобразователем для регистрации ионных токов до 10^{-15}—10^{-16} *а* в масс-спектрометре. Ионный луч, ускоренный до 2,5 *кв*, попадая в преобразователь, дополнительно ускоряется до 7,5 *кв* и падает под углом 35° на мишень из полированного тантала, заключенную в нихромовую коробочку. Образующиеся вторичные электроны ускоряются до 5 *кв* и, бомбардируя люминофорный экран, вызывают свечение, регистрируемое фотоумножителем, анодный ток которого измеряется электрометрич. схемой. В качестве люминофоров применялись ZnS — Ag и ZnSZnSe — Ag. Выходной сигнал сильно зависит от потенциала мишени. Воспроизводимость результатов измерений в течение 8 дней с ночным перерывом и периодич. впуском в прибор воздуха составляла ±5%. Характеристика преобразователя в пределах 10^{-14}—10^{-12} *а* является строго линейной. Величина выходного сигнала убывает с ростом массы иона; мол. ионы дают бо́льший сигнал, нежели атомарные. Постоянная времени измерений по сравнению с электрометрич. методом уменьшена почти на 3 порядка и лимитируется только временем послесвечения люминофора. В. Васильев

60965. Исправление к статье: Хинтенбергер, Венде, Кёниг «Масс-спектрографы с двойной фокусировкой второго порядка». (Berichtigung. Hintenberger H., Wende H., König L. A.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 8, 605—612 (нем.)

Из исправления ошибок в вычислениях следует, что в случае отклонения ионного луча в электрич. и магнитных полях в одну и ту же сторону (РЖХим,

XUM

1956, 68841) рассчитанные авторами ионно-оптич. системы являются системами с двойной фокусировкой 1-го порядка для всех масс и обладают дополнительной фокусировкой по направлениям 2-го порядка в центре фотопластинки. В. Васильев

60966. **Новый метод измерения полной излучательной способности и коэффициента аккомодации поверхности. Девьенн** (Nouvelle méthode de mesure du facteur total d'émission et du coefficient d'accommodation d'une surface. Devienne Marcel), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 1, 27—28 (франц.)

Измеряется с помощью термопары разность т-р между двумя одинаковыми пластинками, находящимися в вакууме ниже 10^{-5} *мм* рт. ст. Полная излучательная способность $\varepsilon = \Delta\Theta'_0/(2\Delta\Theta_0 - \Delta\Theta'_0)$, где $\Delta\Theta_0$ — разность т-р при освещении одной из пластинок, а $\Delta\Theta'_0$ — разность т-р при зачернении задней стороны освещенной пластинки. Если увеличить давление в сосуде, то в ур-ние баланса энергии войдет коэф. аккомодации a. Этим же методом можно найти отношение $\varepsilon/a = K\Delta\Theta_0''[\xi(\Delta\Theta_0 - \Delta\Theta_0''')]$, где ξ — коэф. излучения для черного тела, K — теплоемкость газа, ударяющегося за 1 сек. об единицу поверхности пластинки, $\Delta\Theta_0'''$ — разность т-р между освещенной и неосвещенной пластинкой при данном давлении. А. Лихтер

60967. **Калориметр типа Нернста — Магнуса для измерения теплоемкости до 1600°. Олетт** (Calorimètre du type Nernst — Magnus pour la mesure des capacités calorifiques jusqu'à 1600° C. Olette Michel), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 7, 891—894 (франц.)

Образец нагревается в электрич. печи до 1600° и падает в отверстие в Cu-блоке, заполненное сплавом Вуда для улучшения термич. контакта. Т-ра Cu-блока непрерывно поддерживается равной т-ре большого бака с водой с помощью двух термисторов, включенных в два плеча неуравновешенного моста Уитстона, от которого работает электронный регулятор т-ры. Для проверки калориметра измерена теплоемкость Al_2O_3 и сравнена с литературными данными. А. Лихтер

60968. **Измерение теплоемкости веществ, плохо проводящих тепло. Кангро, Роскопф** (Über die Messung von spezifischen Wärmen an schlecht wärmeleitenden Stoffen. Kangro Walter, Rosskopf Fritz), Z. angew. Phys., 1957, **9**, № 2, 98—103 (нем.)

Описан адиабатич. калориметр для порошкообразных в-в, в котором выравнивание т-ры наблюдается одновременно в ряде точек. Измерена теплоемкость окиси железа и корунда при комнатной т-ре, а также асфальта и других в-в. А. Лихтер

60969. **Термический контакт и термоизоляция ниже 1° K. Уитли, Гриффинг, Эсл** (Thermal contact and insulation below 1°K. Wheatley J. C., Griffing D. F., Estle T. L.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 12, 1070—1077 (англ.)

Описаны опыты по исследованию теплопроводности C и стекла в области т-р 1°K, а также по скорости установления термич. контакта с монокристаллами солей, применяемых для магнитного охлаждения (железо-аммониевые квасцы и соль $Co_{0,093}Zn_{0,907}(NH_4)_2$-$(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Поток тепла $Q = B \cdot T^n$, где T — т-ра «горячего» кристалла, $n \simeq 2$. Применяя для подвешивания кристалла пучок стеклянных трубок с дополнительным кристаллом — охладителем, можно свести к минимуму приток тепла извне за счет теплопроводности. Описаны методы для устранения влияния остаточного газа, излучения и механич. колебаний. Сконструирована двухступенчатая установка для магнитного охлаждения, с помощью которой получается 0,012°K. А. Лихтер

60970. **Термовесы с кварцевой спиралью для изучения дегидратации глинистых материалов. Грин-Келли, Уир** (A silica spiral thermo-balance for studies on the dehydration of clay minerals. Greene-Kelly R., Weir A. H.), Clay Minerals Bull., 1956, **3**, № 16, 68—78 (англ.)

Описано устройство весов, метод исследования и проведено сравнение этого метода с методом дифференциального термич. анализа. А. Сарахов

60971. **Повышение точности измерения температур электронными мостами типа ЭМД и электронными потенциометрами типа ЭПД. Даговнч А. З.**, Мед. пром-сть СССР, 1957, № 4, 51—52

60972. **Ртутно-кварцевые термометры очень высокой точности. Моро, Холл, Ливер** (Mercury-in-quartz thermometers for very high accuracy. Moreau H., Hall J. A., Leaver Vera M.), J. Scient. Instrum., 1957, **34**, № 4, 147—154 (англ.)

Из капилляров, вытянутых из плавленого кварца, изготовлены Hg термометры с делениями через 0,1° и длиной 5,5—8,5 *мм* на 1°. Проведена калибровка и исследование работы этих термометров. Кварцевые термометры имеют значительно лучшую устойчивость нуля, чем стеклянные, и для термометра, калиброванного в интервале 0—28°, удалось получить воспроизводимость отсчетов ±0,0007° в течение года. А. Лихтер

60973. **Обнаружение полиморфных фазовых переходов с помощью непрерывного измерения электросопротивления. Гарн, Флашен** (Detection of polymorphic phase transformations by continuous measurement of electrical resistance. Garn Paul D., Flaschen Steward S.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 268—271 (англ.)

Разработана установка для непрерывного измерения электросопротивления в-в с уд. проводимостью от $3 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-14} *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. Для измерения служит мост постоянного тока с усилителем и записывающим устройством, который записывает по ординате сопротивление образца, а по абсциссе его т-ру, измеряемую термопарой. Этот метод позволяет обнаруживать полиморфные переходы и может служить дополнением к дифференциальному термич. анализу и калориметрич. методу при построении фазовых диаграмм смесей. Приведены примеры измерений электросопротивления титаната бария, а также системы ниобат калия — танталат калия. А. Лихтер

60974. **Техника отбора проб при реакциях, протекающих под давлением. Каменик** (Technika práce při tlakových reakcích. Kameník V.), Chem. průmysl, 1955, **5**, № 5, 220 (чешск.)

Для отбора пробы из реактора или для введения в него дополнительных в-в между герметически привинченной металлич. пробкой и крышкой реактора вставлялись два диска-прокладки — очень упругий наружный и мягкий внутренний. Внутреняя прокладка может быть изготовлена из поливинилхлорида или полиэтилена (в-ва, не взаимодействующие с содержимым реактора). В металлич. пробке просверливалось отверстие диам. 2 *мм*. Введение или извлечение жидкости производилось инъекционным шприцем с иглой диам. 1—2 *мм*, которая прокалывала прокладки и извлекалась без нарушения герметизации. Прокладки выдерживали большое кол-во проколов. И. Сапоцкий

60975. **Применение цветной фотопленки в микрофотографии. Виноградов Г. Р., Платник Л. С., Стендиаров Н. Н.**, Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1956, **76**, 47—51

60976. **О свойствах стеклянных электродов с натриевой функцией. Горемыкин В. Э.**, Гидрохим. материалы, 1957, **26**, 218—225

Исследованы стеклянные электроды, изготовленные

по методу П. А. Крюкова и В. Г. Сочеванова (РЖХим, 1955, 11812), в отношении их чувствительности к катионам Na^+ в соответствии с теорией Б. П. Никольского (РЖХим, 1955, 13659) и М. М. Шульца (РЖХим, 1954, 32160). Показано, что исследованные электроды дают хорошо воспроизводимые значения э. д. с. в широком интервале конц-ий нейтр. р-ров NaCl. Подтверждена возможность применения этих электродов для аналитич. целей. В. Анохин

60977. **Безэлектродная ячейка для прецизионного измерения электропроводности растворов током звуковой частоты. Гупта, Хилс** (A precision electrodeless conductance cell for use at audiofrequencies. Gupta S. R., Hills G. J.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 8, 313—314 (англ.)

Описанный прибор, собранный по схеме трансформаторного моста, пригоден для измерения электропроводности конц. водн. р-ров с проводимостью 0,1—100 *мом*. Воспроизводимость результатов 0,02%. А. Хопин

60978. **Измерение pH. Прототип pH-метра, сконструированный в Институте ядерных исследований «Борис Кидрич», Винча. Лазаревич, Муждека, Видмар** (O merenju pH. Prototip pH-metra izradjenog u Institutu za nuklearne nauke «Boris Kidrič», Vinča. Lazarević Djordje, Muždeka Slobodan, Vidmar Milovan), Tehnika, 1956, **11**, № 12, 1833—1837 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Описана конструкция компенсационного pH-метра. Прибор имеет входное сопротивление 10^{13} *ом* и может работать с водородным или стеклянным электродом. Ю. Плесков

60979. **Сравнительное изучение трех вновь предложенных полярографов. Ферретт, Милнер, Шалгоский, Сли** (A comparative study of three recently developed polarographs. Ferrett D. J., Milner G. W. C., Shalgosky H. I., Slee L. J.), Analyst, 1956, **81**, № 966, 506—512 (англ.)

Проведено сравнительное исследование 3 осциллографич. полярографов, дающих обычные и производные полярограммы: унивекторного полярографа (Cambridge instrument Co. Ltd), полярографа с прямоугольной разверсткой (Mervyn Instruments), катодно-лучевого полярографа (Southern Instrument, Ltd), с точки зрения их чувствительности, разрешающей способности, возможности определить следы более электроотрицательного элемента в присутствии избытка менее электроотрицательного и удобства работы (в случае обратимых и необратимых процессов). Ю. Плесков

60980. **Прецизионный потенциостатический кулометр. Буман** (Instrument for controlled potential electrolysis and precision coulometric integration. Booman Glenn L.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 213—218 (англ.)

Описана схема электронного потенциостата, поддерживающего постоянный потенциал при электролизе с точностью до 3 *мв* при силе тока 10^{-5}—10^{-1} *а*. Прибор может быть использован для кулометрич. определения малых кол-в в-в при постоянном потенциале и постоянной силе тока. Ю. Плесков

60981. **Количественное измерение и переведение в прибор образцов при газовой хроматографии. МакКриди, Вильямс** (The quantitative measurement and transfer of samples in gas chromatography. McGreadie S. W. S., Williams A. F.), J. Appl. Chem., 1957, **7**, № 1, 47—48 (англ.)

Разработано устройство, позволяющее без прекращения потока газа-носителя вводить образец жидкости в хроматографич. колонку. Проба, запаянная в капиллярной ампуле, раздавливается путем поворота спец. устройства, и образец испаряется, причем объем, занимаемый пробой, не превышает 1—2 *мл*. Б. Анваер

60982. **Устройство для введения пробы вещества при газовой хроматографии. Тенни, Гаррис** (Sample introduction system for gas chromatography. Tenney H. M., Harris R. J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 317—318 (англ.)

Вместо обычно применяемых для этой цели микрошприцев, рекомендуется особая конструкция микропипеток на входном конце хроматографич. колонки. В. Анохин

60983. **«Хроматаймер» или «хроматографический монитор». Прибор для автоматической остановки формирования хроматограммы на любой стадии. Блейк** (The chromatimer or chromatograph monitor. A device for stopping the progress of chromatographic formation automatically at any stage. Blake G. G.), Chemistry and Industry, 1957, № 9, 248—250 (англ.)

Описана электромагнитная релейная схема для одновременного управления несколькими приборами при хроматографии на бумаге. В. Анохин

60984. **Специализированный сушильный шкаф для сушки и проявления бумажных хроматограмм. Нёйеншвандер, Пелтонен** (Ein Spezialtrockenschrank zum Trocknen und Entwickeln von Papierchromatogrammen. Neuenschwander Peter, Peltonen Risto J.), Mikrochim. acta, 1957, № 1, 71—79 (нем.; рез. англ., франц.)

60985. **Сцинтилляционный счетчик для мягкого β-излучения на бумажных хроматограммах. Стинберг, Бенсон** (A scintillation counter for soft-β paper chromatograms. Steenberg K., Benson A. A.), Nucleonics. 1956, **14**, № 12, 40, 42—43 (англ.)

Для счета β-импульсов C^{14}, S^{35} или Ca^{45} предлагается использовать сцинтилляционный люминофор, состоящий из тонкой пленки полистирола с 3—5% терфенила, укрепленной на фотоумножителе. Все устройство вместе с предварительным усилителем монтируется в Al-цилиндре, который ставится на исследуемую хроматограмму. Попытка защитить счетчик от постороннего света путем напыления на люминофор пленки Al привела к ухудшению его разрешающей способности относительно мягких β-лучей, но сделала его пригодным для более жесткого излучения P^{32}. Скорость счета может быть на 70—80% повышена, а фон снижен на 50% сравнительно с торцевым Г.-М.-счетчиком. В. Анохин

60986. **Улучшенный торцовый Г.-М.-счетчик для бумажных хроматограмм. Фуллер** (Modified end-window counting tube for paper chromatograms. Fuller R. C.), Science, 1956, **124**, № 3234, 1253 (англ.)

60987. **Противоточное распределение. Боргвардт** (Die Gegenstromverteilung. Borgwardt G.), Pharmazie, 1957, **12**, № 3, 117—120 (нем.)

Краткий обзор современной лабор. аппаратуры для проведения операций экстрагирования в противотоке двух несмешивающихся жидких фаз. Библ. 17 назв. В. Анохин

60988. **Электронный прибор для обнаружения твердых частиц в непрозрачных растворах. Кин, МакФарлан** (A device for electrical detection of solid particles in an opaque solution. Kean J., MacFarlane E.), Chemistry and Industry, 1957, № 9, 250 (англ.)

60989. **Об определении мутности цейссовским турбидиметром. Пршибань** (Připomínky ke stanovení zákalu Zeissovým zákaloměrem. Přibáň J.), Voda, 1957, **36**, № 1, 21—22 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

60990. **Спектрофотометр атомного поглощения и его применение к анализу растворов. Расселл, Шелтон, Уолш** (An atomic-absorption spectrophotometer and its application to the analysis of solutions. Rus-

sell Barbara J., Shelton J. P., Walsh A.), Spectrochim. acta, 1957, **8**, № 6, 317—328 (англ.)

Описание конструкции и методики применения прибора к анализу р-ров. Р-р вбрызгивается в пламя спектрофотометра, и измеряется поглощение пламенем резонансной линии определяемого элемента. Излучение пламени на измерение не влияет. Подтверждено, что чувствительность абсорбируемого метода не зависит от потенциала возбуждения используемой спектральной линии. Л. Розенштейн

60991. Прибор для точного анализа газовых смесей. Шмидт (Gerät für die exakte Analyse von Gasgemischen. Schmidt A.), Explosivstoffe, 1957, **5**, № 1, 1—7 (нем.)

В приборе используются обычные хим. способы поглощения и сожжения газов. Результаты анализа получаются манометрич. методом по давлению газа при постоянном объеме. Точность анализов до 0,01% (по объему). Для приведения измеренных давлений к первоначальной т-ре составлена таблица поправок (для диапазона 140—980 *мм* рт. ст. и 13—25°). Приведены данные о примененных абсорбентах для двуокиси углерода, ненасыщ. углеводородов, кислорода и окиси углерода. Б. Тарасов

60992. Нестационарные платиновые электроды для амперометрического определения цистеина и цистина. Саркар, Сивараман (Non-stationary platinum electrodes for the amperometric determination of cysteine and cystine. Sarkar B. C. Ray, Sivaraman R.), Analyst, 1956, **81**, № 968, 668—675 (англ.)

Описана конструкция вращающегося (ВРЭ) и вибрирующего (ВБЭ) Pt-микроэлектродов, пригодных для амперометрич. титрования цистеина (и цистина после превращения в цистеин) при помощи 0,001 н. $AgNO_3$. Точность определения (1,5% в случае ВРЭ и 0,3% в случае ВБЭ) значительно выше, чем при объемноаналитич. методах в тех же условиях. Ю. Плесков

60993. Центробежный насос с магнитным приводом для замкнутой диффузионной ячейки. Бонд (A centrifugal magnetic circulating pump for a totally enclosed diffusion cell. Bond F.), J. Scient. Instrum., 1957, **34**, № 2, 73 (англ.)

60994. Микродиффузионная ячейка для аналитических целей. Мезинческу, Кристя (Celulă pentru dozări bazate pe microdifuziune. Mezincescu M. D., Cristea Elena), Rev. chim., 1956, **7**, № 12, 697—699 (рум.; рез. русск., нем.)

Ячейка для микродиффузионного анализа по методу Конвея (Conway E. J. Microdiffusion analysis and volumetric error. London, Crosby Lockwood and Son, 1939; РЖХимБх, 1956, 17919) состоит из стеклянной колбочки с притертой пробкой, ко дну которой припаивается отрезок широкой стеклянной трубки; образуется 2 отделения: наружное — для помещения р-ра с летучим в-вом, внутреннее — для поглотителя. Объем ячейки 30 *мл*, поверхность обоих отделений 20 *см*². Приведены результаты нескольких анализов р-ров NH_3, проведенных с помощью предлагаемой ячейки, и показаны ее преимущества по сравнению с ранее описанными типами. Я. Матлис

60995. Прибор для экспресс-анализа сухих порошков на содержание ферромагнитных примесей. Кармазин В. И., Крутий В. В., Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 3, 367—368

Анализатор состоит из качающегося лотка и расположенной под ним магнитной системы, набранной в форме гребенки из листов трансформаторного железа, и трех катушек, создающих бегущее магнитное поле, увлекающее ферромагнитные частицы к верхнему концу лотка, где они удерживаются во взвешенном «кипящем» состоянии. В. Анохин

60996. Теория управления потенциометрическим титрованием. Кофоэд (Styringsteori og potentiometrisk titrering. Koefoed Jørgen), Kemisk, 1956, **37**, № 12, 99—102 (датск.)

Научно-популярная статья. Н. Туркевич

60997. К вопросу о переходе кальция из фарфоровых тиглей. Лабораторная заметка. Каркоха, Хойницкая, Гишпанская (W sprawie przechodzenia wapnia z tygli porcelanowych. Notatka laboratoryjna. Karkocha Inocentyna, Chojnicka Barbara, Hiszpańska Cecylia), Roczn. Państw. zakł. hig., 1956, **7**, № 6, 561—563 (польск.)

Озоление в новых фарфоровых тиглях пищевых продуктов для определения в них Са перманганатным методом сопряжено с возможными ошибками за счет перехода Са (до 3—4 *мг*) из тигля в испытуемый материал. Применение фарфоровых тиглей, бывших длительное время в употреблении, а также новых тиглей, предварительно трехкратно прокипяченных в HCl (1 : 1), в 5 н. NaOH или в дистил. воде, уменьшает ошибку и сводит ее к приблизительно постоянной величине: при одном озолении из тигля переходит в анализируемое в-во ~1,5 *мг* Са. Б. Каплан

60998. Фторирование сухим методом в камере с перчатками. Хайд, О'Коннор (Dry-way fluorination under glovebox conditions. Hyde K. R., O'Connor D. J.), Nucleonics, 1957, **15**, № 1, 68, 70—72 (англ.)

Описана конструкция прибора для фторирования токсич. и радиоактивных твердых в-в действием F_2 или HF при т-рах до 650°. Реакционная трубка находится в сухой камере, в которой поддерживается разряжение ~25 *мм* вод. ст. Загрузка и разгрузка реакционной трубки производится внутри камеры с помощью укрепленных в стенках камеры резиновых перчаток; твердые в-ва вводятся или выводятся из камеры в полихлорвиниловых мешочках. И. Рысс

60999. Небольшая вакуумная индукционная печь. Маттьюс (A small vacuum induction furnace. Matthews J. C.), J. Scient. Instrum., 1957, **34**, № 2, 62—63 (англ.)

61000. Простое устройство для регулировки температуры электропечей. Лабораторная заметка. Барре (Dispositif simple de régulation thermique des fours (Note de laboratoire). Borret Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 483—484 (франц.)

Устройство состоит из термопары, горячий спай которой помещается возможно ближе к обмотке печи; потенциометра для регулировки э. д. с. термопары до желаемой т-ры; милливольтметра; зеркального гальванометра; источника света со щелью и фотосопротивления (Ф) из CdS, сопротивление которого изменяется от 10^5 до 10^2 *ом* при изменении силы света от 0,1 до 1000 *лк*. Изображение щели, отраженное зеркалом гальванометра, может полностью или частично покрывать поверхность Ф, в зависимости от т-ры термопары и посредством реле регулирует ток питания и т-ру печи с точностью ±0,05° при т-рах ~300°. Б. Анваер

61001. Автоматическое регулирование пламени газовой горелки. Ларсен (Automatisk regulering af gassens brændværdi. Larsen Folmer), Gasteknikeren, 1956, **45**, № 11, 171—176 (датск.)

61002. Фильтр для пленки гелия. II. Чопра (Helium II film filter. Chopra K. L.), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 2, 146—147 (англ.)

Описано изготовление фильтра из трубки внутренним диам. 2,7 *мм*, заполненной 1200 проволок диам. 0,05 *мм* и подвергнутой протягиванию через волочильную доску. Найдена зависимость размеров канала от наружного диаметра трубки. При диаметре канала 2,21 μ наблюдается чистое явление сверхтекучести гелия II. А. Лихтер

61003. Высоко-скоростная герметичная мешалка с гибкими лопастями для работы в условиях высокого вакуума. Нестер (High-speed flexible-blade stirrer and stirrer seal for high-vacuum use. Nester R. G.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 12, 1080—1081 (англ.)

61004. Метод обработки цилиндрических кристаллов. Барбьери, Дьюранд (Method for cutting cylindrical crystals. Barbieri F., Durand J.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 10, 871—872 (англ.)

Описан прибор для изготовления тонких (Ф 3,2—2,5 *мм*) цилиндрич. образцов из весьма хрупких кристаллов (напр. гуанидина). Прибор действует по принципу плоскоструйного аппарата. Обработка кристаллов ведется в спец. колпаке из плексигласа, в который из сопла вдувается струей азота Al_2O_3. Время изготовления 1 образца < 2,5 часа. Г. Томиловский

61005. Новый пермеаметр. Аршер-ди-Камаргу, Шнейдерман (Um novo permeâmetro. Archer de Camargo Donald, Schneiderman Boris), Rev. brasileira quim., 1955, **40**, № 236, 113—117 (порт.)

Описан аппарат для одновременного сравнительного определения фильтрующей способности разных фильтровальных бумаг или пористых диафрагм, основанный на том, что в дне сосуда, заполняемого нужной жидкостью, имеется 4 выпускных отверстия, в которых закрепляются образцы. Аппарат дает более точные данные, чем ранее существующие.

Е. Стефановский

61006 П. Масс-спектрометр (Mass spectrometer apparatus) [General Electric Co.]. Англ. пат. 729877, 11.5.55

Для уменьшения колебаний чувствительности масс-спектрометра, вследствие изменения быстроты откачки, в вакуумную линию между областью ионизации и откачной системой помещается элемент с малой пропускной способностью. Баллон с образцом и отдельные детали прибора термостатируются при помощи электронагревательных обмоток. В. Васильев

61007 П. Сигнальное устройство для интенсивного радиоактивного излучения (Anordnung zur Warnung von Übernormaler radioaktiver Strahlung) [Landis & Gyr Akt.-Ges.]. Швейц. пат. 297255, 17.05.57 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 17, 11460 (англ.)]

Детектором α-, β- и γ-излучения служит индикатор, основанный на ионизационной камере, изолированный электрод которой связан с конденсатором. Разряд этого конденсатора происходит через реле. Период разряда устанавливают возможно более коротким.

В. Левин

61008 П. Устройство для хранения и экспозиции радиоактивного материала (Device for containing and exposing a radioactive material) [Allmanna Svenska Elektriska Aktiebolaget]. Англ. пат. 725067, 02.03.55

Для хранения капсуля с радиоактивным материалом помещена в изогнутом U-образном или σ-образном канале внутри блока из поглощающего материала. При помощи гибкой связи в U-образном канале или вращения средней части блока в случае σ-образного канала капсуля может быть выведена из центра блока вплотную к входному отверстию. В. Шацкий

61009 П. Установка для охлаждения вискозиметра. Лолер (Viscosimeter bath refrigeration unit. Lawler Paul, Jr). Пат. США 2717765, 13.9.55

Установка состоит из двух последовательных холодильных систем, работающих на легко сжижаемом газообразном хладоагенте. Первичная холодильная система обычного типа служит для охлаждения холодильника вторичной, а вторичная система охлаждает непосредственно ванну вискозиметра. Т. Колач

61010 П. Консистометр. Брандт (Konsistometer. Brandt K.) [Norrköpings Bomullsväfveri AB]. Шведск. пат. 149868, 03.05.55

На штативе укреплен механизм, вращающий вертикальный вал с цилиндрич. сосудом на его верхнем конце, служащим для помещения исследуемой суспензии. Измерительное и регистрирующее устройство состоит из 2-го коаксиального сосуда, опущенного в суспензию и соединенного системой рычагов и шнуром с грузом; устройство уравновешивает силу, воздействующую на внутренний сосуд, к шнуру укреплено перо самописца. К. Герцфельд

61011 П. Прибор для измерения и регистрации подвижной границы между слоями разделяющихся смешанных жидкостей. Висс (Appareillage pour mesurer et enregistrer la limite variable de séparation des couches de liquides mélangés. Wyss Félix). Франц. пат. 1110766, 16.02.56

Прибор состоит из серии пробирок, в которые наливают исследуемую смесь двух жидкостей, имеющих разную оптич. плотность. Измерение производится путем последовательного просмотра пробирок снизу вверх световым лучом, падающим затем на чувствительный приемник света. При переходе от одной оптич. плотности к другой, что имеет место на границе раздела, срабатывает электромагнит, который оттягивает или прижимает перо к диаграммной ленте. Запись получается в виде вертикальных линий, длина которых соответствует высоте границы раздела.

З. Хаимский

61012 П. Дистилляционная колба. Добровский (Destillationsgefäß, vorzugsweise für die Vakuumdestillation, nach Art eines Claisenkolbens. Dobrowsky Alfred). Австр. пат. 180254, 25.11.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1385 (англ.)]

Вакуум-дистилляционная колба, позволяющая избежать перебросов перегоняемого продукта в приемник, представляет собой колбу Клайзена с боковым горлом, предназначенным для помещения термометра, вытянутым наклонно вверх и образующим глухой карман, в котором полностью собирается жидкость, выбрасываемая при сильном вскипании. В. Горбушин

См. также: Регистрирующий спектрометр с решеткой 59947. Камера Кратки 59972. Конструкции дроссель — вентилей 60068. Изотермический калориметр 60074. Диффузионная камера 60087. Стационарная струевая установка 60112. Трехсекционная цилиндрическая труба 60147. Циркуляционная установка для исследования равновесий 60171. Аппарат для фотолиза 60173. Многослойные мембранные электроды 60225. Метод измерения скорости высыхания поверхностных покрытий 60250. Косвенный пламенно-фотометрический метод определения галоидов 60868

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

61013. **Уровень химической технологии и мощность промышленности в Европе достигнут в 1957 г. уровня США. Ландо** (La technologie chimique et la celle des Etats — Unis en 1957. Landau Ralph), Chimie et industrie, 1957, **77**, № 3, 603—608 (франц.)

61014. **Химическая промышленность Франции. Эшар** (L'industrie chimique française. Echard Lean), Rev. franç. énergie, 1956, 8, № 80, 48—56 (франц.)

61015. **Развитие завода «Вальтер Ульбрихт» в Лейне в первом пятилетнем плане. Клейн, Халлер** (Die Entwicklung des VEB Leuna-Werke «Walter Ulbricht» im ersten Fünfjahrplan. Klein Karl-Heinz, Haller Wilhelm), Chem. Technik, 1956, 8, № 8, 441—445 (нем.)

61016. **Практическое использование исследований Сершара по флотационной обработке шламов. Белюгу** (Aspects pratiques des recherches du Cerchar sur le traitement des schlamms par flottation. Belugou P.), Ann. mines Belgique, 1956, Num. spec. juin, 70—83 (франц.)

Данные по флотации различных шламов. Рассмотрены возможности применения флотации шламов в пром-сти. И. Зимаков

61017 К. **Общая технология. Часть I. Драган, Скупинский** (Technologia ogólna. Cz. 1. Dragan Szesław, Skupiński Stefan. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 420, 3 nlb. s., il., 17.30 zł.) (польск.)

61018 К. **Энциклопедия технической химии Ульмана. Том 7. От Färberei до Gastrennung. Изд. 3-е полностью переработ. Фёрст** (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Bd. 7. Färberei bis Gastrennung. 3. völlig neu gestalt. Aufl. Hrsg. Foerst Wilhelm. München — Berlin, Urban & Schwarzenberg, 1956, XI, 848 S., ill., 108 DM) (нем.)

61019 К. **Применение метода Ковалева в основной химической промышленности. Ширмер. Перев. с нем.** (Zastosowanie metody Kowalowa w wielkim przemyśle chemicznym. Schirmer Wolfgang. Tłum. z. niem. Warszawa, PWT, 1955, 43 s., il., 2,20 zł) (польск.)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

61020. **Химическая переработка атомного горючего из ядерных реакторов. Робертс** (Chemical processing of irradiated fuel from nuclear power reactors. Roberts F.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 372, 15—23 (англ.)

61021. **Способ удаления продуктов деления из реакторного ураново-висмутового топлива экстракцией расплавленными солями. Дуайр** (Process for fission-product removal from uranium-bismuth reactor fuels by use of fused-salt extraction. Dwyer O. E.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 2, 163—168 (англ.)

Приведены результаты расчетов системы удаления продуктов деления (ПД) для разрабатываемого в Брукхейвене (США) реактора-бридера на жидком металлич. топливе (р-р U^{233}, Mg, Zr в Bi). Удаление большей части ПД предполагается производить противоточной экстракцией смесью галогенидов щел. и щел.-зем. металлов. При этом наиболее вредные ПД — редкие земли — переходят в соли, а U остается в металлич. фазе. Таким путем можно непрерывно удалять $>45\%$ всего кол-ва ПД. Нелетучие элементы, хлориды которых при рабочей т-ре реактора менее стабильны, чем UCl_3, оказываются не особенно вредными и могут оставаться в топливе в значительно больших конц-иях. Описаны две возможные системы экстракции с расплавами NaCl, KCl и $MgCl_2$ для реактора с тепловой мощностью 500 *Мвт*, работающего на U^{233} или U^{235}. Библ. 6 назв. В. Мальцев

61022. **Конструкционные материалы для теплообменного цикла ядерных реакторов. I. Материалы, применяемые в системах с жидким натрием. Кёниг, Браш** (Structural materials for heat transfer in nuclear reactors. I. Selecting materials for liquid sodium systems. Koenig R. F., Brush E. G.), Mater. and Methods, 1955, **42**, № 6, 110—114 (англ.)

Отмечено, что в большинстве работающих продолжительное время реакторов материалом (М) служит сталь (С) марки 347. Менее дорогая С типа 304 может быть также устойчивой при т-рах $<540°$. В течение непродолжительного времени возможно применение низколегированных и обычных углеродистых С. В этом случае возникает ряд проблем, в частности, связанных с предохранением М от коррозии в процессе предварительной обработки. Высоколегированные С, тугоплавкие металлы и металлокерамич. М обладают по отношению к жидкому Na хорошей устойчивостью. Обсуждается влияние различных примесей (O_2, углерода и др.), присутствующих в Na, на устойчивость конструкционных М. Отмечено, что наиболее вредной примесью является O_2, безопасная конц-ия которого в Na $\sim 0{,}005\%$. Рассмотрена устойчивость М, применяемых для соединения деталей (Д) оборудования, в частности, указано на хорошие свойства сплава 60% Mn — 40% Ni и высоколегированного Cr-Ni-Si-сплава. Обсуждается проблема переноса растворенного в Na металла из более горячих в более холодные части аппаратуры, переноса радиоактивности, а также мероприятия, снижающие возможность образования долгоживущих изотопов, напр., за счет исключения Co и Ta из состава конструкционного М. Указано на механич. воздействие Na, вызывающее истирание резьбовых Д и сваривание Д (соприкасающихся под давлением) в среде жидкого Na. Истирание может быть предотвращено поверхностной обработкой М, в особенности путем азотирования или хромирования поверхности Д. Азотирование в известной степени предотвращает и сваривание. Л. Херсонская

61023 П. **Способ экстракции урана щелочью** (Alkaline leaching process for uranium extraction) [Minister of Mines & Technical Surveys of Canada]. Англ. пат. 730230, 18.5.55

U-содержащие материалы (смоляная обманка, уранинит и вторичные: карнотит, а также арсенаты, фосфаты, окислы и гидроокиси U) обрабатывают при 100—200° и повышенном давлении (для вторичных материалов при 50—100° и атмосферном давлении) р-ром карбоната щел. металла (включая аммоний) в присутствии окислителя (перманганата Na, K, Ca или NH_4) и достаточного кол-ва бикарбоната щел. металла для того, чтобы предотвратить образование гидроокиси щел. металла, причем U растворяется в виде уранил

трикарбоната. Карбонат и бикарбонат щел. металла могут первоначально присутствовать оба, или один из них может образовываться в течение р-ции выщелачивания. После выщелачивания добавляют щелочь и осаждают диуранат щел. металла; образовавшийся карбонат щел. металла возвращают обратно в цикл. Примеры. 1. Вторичную U-содержащую руду дробили и выщелачивали при 100° 5%-ным р-ром Na_2CO_3 в присутствии $KMnO_4$, шлам отфильтровывали, фильтрат обрабатывали NaOH, осадок диураната отделяли, а р-р Na_2CO_3 использовали для промывки осадка на фильтре. 2. Смоляную обманку нагревали в автоклаве 4 часа при 200° (и соответствующем давлении) в р-ре $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ и $KMnO_4$; экстракция U 98%. Возможно применять другие окислители: $(NH_4)_2S_2O_8$, $Mn(NO_3)_2$, H_2O_2, $NaNO_3$ и MnO_2, а также перекиси и перборат Na, $KClO_3$, KNO_3, $K_2Cr_2O_7$ и т. п. В. Матвеев

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

61024. Теоретические основы интенсификации контактного сернокислотного процесса. Боресков Г. К., Хим. пром-сть, 1955, № 4, 10—17

Описаны свойства применяемых в произв-ве H_2SO_4 V-катализаторов (К), структура которых приближается к оптимальной — однопористой с порами диам. 10^{-5} *см* и возможно большим их числом в единице объема; при улучшении структуры можно рассчитывать на повышение активности К на 30—50%. Для интенсификации процесса необходимо увеличить объем перерабатываемого газа, для чего следует применять К с малым гидравлич. сопротивлением, напр. кольцеобразный, изменить конструкцию контактных узлов с большим сопротивлением и увеличить объем К для сохранения степени контактирования (СК). Оптимальная СК 97,5—98%; при более высокой СК увеличение расходов не окупается дополнительной продукцией. Работа с более низкой СК целесообразна лишь при использовании SO_2 из отходящего газа для получения ценных продуктов, напр. бисульфита. Оптимальная конц-ия SO_2 при работе на колчедане 7—7,5%, на сере — 9%; в последнем случае можно работать или с термостойким К, или (при отсутствии в сере As и Se) по схеме с промежуточным добавлением воздуха, начиная с конц-ии SO_2 12%. Для повышения производительности за счет снижения СК следует увеличить объем перерабатываемого газа; при невозможности сделать это возможно повысить начальную конц-ию SO_2. Рассмотрены также преимущества и недостатки применения К в псевдоожиженном слое.

Г. Рабинович

61025. Новый сернокислотный завод в Биркенхэде, Южная Австралия.— (New sulphuric acid plant at Birkenhead South Australia.—), Chem. Ind. and Engng, 1956, 7, № 5, 20—27 (англ.)

Приведена схема и описание пущенного в 1955 г. з-да производительностью 300 *т/сутки* H_2SO_4, работающего по способу Симон-Карвес Монсанто. Пиритный концентрат высушивается до влажности < 2% воздухом, нагретым до 200° (за счет тепла газов, содержащих SO_3 после контактирования) и подается вместе с первичным воздухом через спец. форсунки в верх печи (3 шт). Никольс-Фримена с кожухом диам. 8,4 *м*, высотой 13,8 *м*, имеющим двойные стенки, между которыми засасывается вентилятором первичный воздух. Вторичный воздух засасывается в низ печи за счет разрежения в системе. Т-ра в печи регулируется (~980°) рециркуляцией части обжигового газа после циклонов. Выходящий сверху из печи газ проходит котел-утилизатор (КУ), дающий пар 22,5 *ати*, циклоны, газодувки, горизонтальный электрофильтр (с Se-выпрямителем), полую увлажнительную башню, орошаемую 35%-ной H_2SO_4, холодильную башню с насадкой, орошаемой 10%-ной H_2SO_4 (в этих башнях получается 3% всей продукции) и вертикальный мокрый электрофильтр. Затем к газу добавляется воздух для снижения конц-ии SO_2 с ~ 11 до 7%; далее газ проходит сушильную башню, орошаемую 94%-ной H_2SO_4, газодувку Рато и через теплообменники (наружные) с т-рой 410—440° поступает в контактный аппарат (КА) (1 шт.) с 4 слоями V_2O_5-катализатора Монсанто (54 *м³*); газ между 3-м и 4-м слоями охлаждается паровыми змеевиками, служащими для перегрева пара, поступающего из КУ в турбину мощностью 2000 *квт*, из которых на нужды з-да расходуется 1200 *квт*. Выходящие из КА газы охлаждаются в воздушном холодильнике и поступают в абсорбционную башню, орошаемую 98%-ной H_2SO_4. Г. Рабинович

61026. Извлечение пирита из отходов промывки каменного угля из Новрозабада (шт. Виндхья Прадеш). Банерджи, Нараянан (Recovery of pyrite from the coal washery rejects from Nowrozabad, Vindhya Pradesh. Banerjee S. K., Narayanan P. I. A.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C)15**, № 7, B402—B407 (англ.)

Лабораторные опыты с отходами, содержащими 6,8% пиритной S, показали, что одна промывка тяжелой жидкостью не дает концентрата удовлетворительного качества. При промывке с последующим обогащением 1-го концентрата на вибрационном столе получается концентрат, содержащий 41,7% S и 6,4% С; выход S составляет 64,4%. При промывке с последующей флотацией получается концентрат, содержащий 40,5% S и 9,1% С; выход S 62,1%. Полузаводские опыты с промышленными отходами, содержащими 5,52% пиритной S, дали аналогичные результаты.

Г. Рабинович

61027. Повышение мощности газодувок, подающих SO_2-содержащие газы в производстве серной кислоты. Красный (Ako sme zvyšovali výkon dúchadiel na dopravu SO_2 plynov vo výrobní kyseliny sírovej. Krásný R.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 6, 234—236 (словац.)

Описано конструктивное изменение газодувки, подающей SO_2, повышающее ее мощность более чем на 20%. И. Елинек

61028. Механизм образования тумана при концентрировании серной кислоты. Амелин А. Г., Бородастова З. Б., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 5, 664—671

Для предупреждения образования тумана при концентрировании H_2SO_4 в барботажном концентраторе (БК) непосредственным соприкосновением ее с горячими топочными газами (ТГ) необходимо, чтобы пересыщение пара H_2SO_4, возникающее при охлаждении газов после 1-й камеры (К) БК, было ниже крит. величины в течение всего процесса охлаждения. Уменьшение пересыщения достигается повышением т-ры к-ты в К и давления пара H_2SO_4 над к-той, поэтому для предупреждения образования тумана следует иметь несколько К и направлять через них ТГ последовательно, постепенно снижая конц-ию и т-ру к-ты в К. Кол-во К и режим их работы зависят от конц-ии к-ты до и после концентрирования и от желательной полноты выделения H_2SO_4 из отходящих газов. Приведена схема 4-камерного БК и результаты расчета процесса, при котором ТГ проходят последовательно все К, а 68,6%-ная к-та подается во все К (включая 1-ю) в разных кол-вах; укрепленная к-та поступает в 1-ю К, где происходит основное концентрирование и откуда

выходит 93%-ная к-та; в остальных К происходит предварительное концентрирование и выделение паров H_2SO_4 из отходящих газов. Для уменьшения числа К целесообразно повысить т-ру газов перед каждой последующей К. Приведена схема 3-камерного БК с подачей части ТГ также во 2-ю и 3-ю К и с подачей слабой к-ты во 2-ю и 3-ю К; в этих К пары H_2SO_4 конденсируются полнее, чем в трех К без нагревания газов. ТГ во 2-ю и 3-ю К можно подавать по отдельным трубам; при этом снижается возникающее пересыщение пара H_2SO_4 и уменьшается возможность образования тумана. Концентрирование H_2SO_4 можно осуществлять в трубчатых конденсаторах, ректификационных колоннах, орошаемых башнях, барботажных аппаратах (БА) и в аппаратах с поверхностным соприкосновением ТГ с к-той, а также при сочетании Ба с насадочными или полыми башнями. Концентрирование H_2SO_4, получаемой нитрозным способом, можно проводить в 1-й продукционной башне за счет тепла обжиговых газов и получать всю продукцию в виде купоросного масла; возвращая в цикл орошения конц. к-ту из 1-й башни, можно повысить конц-ию к-ты, орошающей 1-ю башню настолько, что возникающее пересыщение пара H_2SO_4 будет ниже крит. и устранится образование тумана. При концентрировании H_2SO_4 перегретым водяным паром возможность образования тумана уменьшается, так как максим. пересыщение пара H_2SO_4 будет меньше при конденсации H_2SO_4 из водяного пара, чем из воздуха. Библ. 7 назв.

Г. Рабинович

61029. Скорость реакции между окислами азота и сульфатом аммония в среде 76-процентной серной кислоты. Кузьминых И. Н., Резницкая В. Н., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 224—226

Измерена скорость гомог. р-ции $N_2O_3 + (NH_4)_2SO_4 \to 2N_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$ в 76%-ной H_2SO_4 в зависимости от т-ры (в пределах 98—133°), конц-ии N_2O_3 (0,25—0,4%) и мол. соотношения $(NH_4)_2SO_4 : N_2O_3$ (0,75—3). Кинетика р-ции укладывается в ур-ние бимолекулярной р-ции $-d[N_2O_3]/dt = k[N_2O_3][(NH_4)_2SO_4]$, где k — константа скорости р-ции, зависящая от т-ры; $[N_2O_3]$ — общая нитрозность к-ты без учета образования нитрозилсерной к-ты в *г·моль/л*; $[(NH_4)_2SO_4]$ — конц-ия в жидкой фазе в *моль/л*. Приведены k для различных т-р; повышение т-ры на каждые 10° увеличивает скорость р-ции в $\sim$2 раза. Приведены также графики зависимости скорости денитрации от т-ры и конц-ии $(NH_4)_2SO_4$, показывающие, что повышение т-ры и избыток восстановителя значительно ускоряют р-цию. Недостатками данного метода по сравнению с денитрацией H_2SO_4 при действии SO_2 являются: меньшая скорость, более высокая т-ра, потеря окислов N, превращающихся в N_2, а преимуществом — удобство применения $(NH_4)_2SO_4$, хорошо растворимого в башенной H_2SO_4.

Г. Рабинович

61030. Скорость окисления растворов сульфита и бисульфита аммония кислородом воздуха в присутствии фурфурола. Кузьминых И. Н., Яхонтова Е. Л., Кузнецова А. Г., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та 1956, вып. 22, 206—211

Измерена скорость окисления р-ров $(NH_4)_2SO_3$ (I) — NH_4HSO_3 (II) O_2 воздуха в присутствии фурфурола в зависимости от т-ры (в пределах 20—40°), содержания SO_2 в р-ре (16—133 *г/л*), мол. соотношения I : II (0,5—8,6), содержания $(NH_4)_2SO_4$ (50—385 *г/л*), содержания фурфурола (2—15 *г/л*), расхода воздуха и продолжительности процесса (0,5—3 часа). Скорость р-ции (СР) максимальна при pH 5,5—5,6, т. е. при соотношении I : II $\approx$ 1. pH р-ров зависит не от общего содержания SO_2, а от соотношения I : II. Увеличение содержания $(NH_4)_2SO_4$ в р-ре до $\sim$300 *г/л* не влияет на СР; при 350—400 *г/л* СР резко увеличивается, причем обильно выделяется пена. Т-ра до 40° не влияет на СР; дальнейшее повышение т-ры может вызвать разложение р-ра и потерю SO_2. СР увеличивается при увеличении конц-ии фурфурола в р-ре и пропорциональна расходу воздуха и содержанию SO_2 в р-ре. Процесс окисления протекает в диффузионной области; р-ция окисления является мономолекулярной по отношению к SO_2.

Г. Рабинович

61031. Окисляемость сульфита и бисульфита магния. Кузьминых И. Н., Яхонтова Е. Л., Салтанова В. П., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 212—216

Опыты по окислению р-ров сульфитов Mg кислородом воздуха при 20° показали: скорость р-ции окисления (СРО) р-ра, насыщ. по $MgSO_3$, не зависит от общей конц-ии SO_2 в р-ре, а СРО р-ров $Mg(HSO_3)_2$, содержащих немного избыточного SO_2, с повышением общей конц-ии SO_2 несколько увеличивается. В одинаковых условиях р-ры сульфитов Mg окисляются в 7—9 раз медленнее, чем р-ры бисульфитов NH_4. Увеличение конц-ии $MgSO_4$ в р-ре до 190 *г/л* не влияет на СРО; при большей конц-ии р-ция тормозится и при 220 *г/л* прекращается. Проводя окисление при 20° невозможно получить р-р $MgSO_4$ с конц-ией > 220 *г/л*. При 50 и 70° р-ция прекращается при конц-ии 170—190 *г/л*. Повышение т-ры с 20 до 70° ускоряет р-цию в 2,5—3 раза. Добавки (сульфаты Cu, Fe, Co; фурфурол) на СРО не влияют. Опыты по окислению водн. суспензии $MgSO_3$ при 20° и Т : Ж от 1 : 5 до 1 : 30 показали, что СРО пропорциональна поверхности твердой фазы в единице объема суспензии. Повышение конц-ии $MgSO_4$ в р-ре с 25 до 175 *г/л* замедляет (постепенно) СРО в $\sim$ 1,7 раза; в этом случае влияют даже начальные кол-ва $MgSO_4$, затрудняя диффузию растворенного O_2 к поверхности твердой фазы. Повышение т-ры с 20 до 70° ускоряет р-цию в $\sim$1,5 раза. Опыты по окислению суспензий сульфита в бисульфитных р-рах дали результаты, близкие к результатам при окислении водн. суспензий сульфита. Г. Рабинович

61032. Результаты обследования сероочистного цеха Макеевского коксохимического завода. Гарденин П. М., Лямин М. И., Сообщ. Гос. союз. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1956, вып. 17, 5—19

Приведены полученные при обследовании цеха, описанного в РЖХим, 1956, 55003 и 55004, показатели по улавливанию H_2S, регенерации р-ра и получению H_2SO_4 методом мокрого катализа. Рабочий р-р содержит (в *г/л*): Na_2CO_3 26—40, $NaHCO_3$ 15—23, $Na_2S_2O_3$ 18—30, NaCNS 110—140, $Na_4Fe(CN)_6$ 3—4; для поддержания общего содержания солей (230—250 *г/л*) в фенольную канализацию сбрасывают 0,2 *м³* р-ра на 1 *т* уловленного H_2S. Расход соды составлял 0,032 *кг/кг* H_2S, потери S 1,5% от уловленной. Во время эксплуатации электрич. система блокировки отключения H_2S была заменена автоматич. мембранным воздушным клапаном, закрывающим вход H_2S в печи при прекращении подачи воздуха. Ввиду коррозии внутренние теплообменники контактного аппарата заменяют устройством для подачи воздуха в газовую смесь после каждого слоя контактной массы. Указан ряд других мероприятий для устранения обнаруженных недостатков.

Г. Рабинович

61033. Опыт промышленной очистки коксового газа от сероводорода по вакуум-содовому методу. Литвиненко М. С., Хват М. Б., Сообщ. Гос. союз. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1956, вып. 17, 20—42

Приведены описание, проектные технологич. схемы, замечания к технологич. части проекта и результаты 2-годичной работы установок для очистки коксового газа от H_2S и мокрого катализа Макеевского коксохим.

з-да. При равной производительности з-дов стоимость очистки газа по вакуум-содовому методу ниже, чем при мышьяково-содовом процессе. Дальнейшее снижение стоимости может быть достигнуто при использовании мятого пара, который пока выбрасывается в атмосферу. Г. Рабинович

61034. Опыт работы отделения мокрого катализа сероочистного цеха Макеевского коксохимического завода. Сергеев А. П., Сообщ. Гос. союз. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1956, вып. 17, 43—51

Описание и схема процесса, схемы печи и контактного аппарата (реконструированного) с холодильником непосредственного смешения, технологич. режим, данные о коррозии оборудования и борьбе с ней. Рассматривается вопрос об изменении режима сжигания H_2S для устранения образования окислов. Г. Рабинович

61035 П. Способ очистки серной кислоты, отработанной при рафинировании сырой серы, полученной из газоочистительной массы. Гроскинский, Хук, Клемпт (Verfahren zur Reinigung von Schwefelsäure, die als Abfallsäure bei der Raffination des aus Gasreinigungsmasse stammenden Rohschwefels anfällt. Grosskinsky Otto, Huck Georg, Klempt Walter) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 948870, 6.9.56

Отработанную конц. H_2SO_4 или олеум разбавляют водой до конц-ии 50—70% и экстрагируют смолистые в-ва смесью равных частей ароматич. углеводородов и фенолов, содержащей $\geqslant 6$ вес.% пиридиновых оснований. Для экстракции можно применять полностью или частично фракцию каменноугольной смолы, содержащей указанные в-ва в необходимом соотношении. Разб. к-ту до и (или) после экстракции целесообразно профильтровать через уголь, кокс и т. п. Очищ. к-ту перерабатывают в сатураторе в $(NH_4)_2SO_4$, а из маточного р-ра известным способом получают пиридиновые основания. Г. Рабинович

61036 П. Устройство для предупреждения спекания катализатора при получении серы из двуокиси серы и при окислении смесей двуокиси серы, сероокиси углерода и окиси углерода. Барвассер (Stützkonstruktion zur Verhinderung des Zusammensinterns der bei der Schwefelgewinnung aus Schwefeldioxyd sowie bei der Oxydation von Gasgemischen aus Schwefeldioxyd, Kohlenoxysulfid und Kohlenmonoxyd dienenden Katalysatormasse. Barwasser Josef), [Metallgesellschaft A.-G.], Пат. ФРГ 942925, 9.05.56

Для предупреждения спекания катализатора, напр. боксита, при р-ции восстановления SO_2 в S и, в частности, при переработке смеси SO_2, COS и CO, полученной по пат. ФРГ 715845, при т-ре $\sim 700°$, в катализаторной камере укладывают правильно или беспорядочно кольца Рашига, внутрь которых и между которыми засыпают мелкозернистый катализатор. Г. Рабинович

См. также: Улавливание серы из газа 61440. Способ и аппаратура для удаления серы из шлака 61457. Произ-во H_2SO_4 61423

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

61037. Влияние состава азото-водородной смеси на процесс синтеза аммиака. Лившиц В. Д., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти. 1956, вып. 6, 109—113

Исследовано влияние отношения $N_2:H_2$ на синтез NH_3 под давл. 300, 500 и 800 *ат* при объемных скоростях 15 000, 30 000 и 45 000 *л* газа на 1 *л* катализатора, при т-рах 450, 475 и 500° на дважды промотированном катализаторе с зернами 2,5—3 *мм*. Установлено, что оптимальным отношением $N_2:H_2$ является стехиометрич. Избыток N_2 при содержании его до 30% в смеси не влияет на синтез NH_3; при содержании $N_2 > 30\%$ выход NH_3 снижается, особенно при повышении давления. Изменение т-ры при избытке N_2 на синтез NH_3 не влияет. Влияние небольшого избытка H_2 (до содержания 79%) на выход NH_3 незначительно; при бо́льшем содержании H_2 (до 83,5%) выход NH_3 сильно снижается, особенно с повышением давления. На активность катализатора значительно сильнее влияет избыток H_2, чем избыток N_2. Г. Рабинович

61038. Упрощенный метод расчета температурного режима в катализаторной коробке колонны синтеза аммиака. Сидоров И. П., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 6, 264—275

Приведены методы расчета температурного режима по длине катализаторной коробки с одинарными противоточными и параллельными трубками и с двойными противоточными и параллельными трубками. Г. Рабинович

61039. Азотная кислота. Спиня, Быря (Acidul azotic. Spinea Mihail, Birea Ioan), Paza contra incendiilor, 1956, № 2, 3—9 (рум.)

Описано произ-во 50%-ной и конц. HNO_3, концентрирование H_2SO_4, а также противопожарные мероприятия. Г. Рабинович

61040. Новый метод получения тиомочевины из цианамида кальция. Риявец, Живанович (Nova metoda za dobijane tiokarbamida iz kalcijum-cijanamida. Rijavec Franja, Živanović Svetislav), Tehnika, 1956, 11, № 11, 1693—1694 (сербохорв.; рез. англ.)

Синтетическую тиомочевину (I) получают, смешивая в воде тонкоизмельченную сульфидную руду мышьяка (реальгар, аурипигмент) с $CaCN_2$. Исходным сырьем также могут служить чистые сульфиды, полученные из руд, или природные сульфиды As, содержащие Sb. Соотношение N в $(CaCN_2)$: S (в сульфидах) составляет $\sim 1:1$; для более полного использования $CaCN_2$ предпочтителен 5%-ный избыток S. H_2S, образующийся при растворении и гидролизе сульфида в водно-щел. среде, реагирует в момент выделения с $CaCN_2$. При этом наряду с I образуется $CaHAsO_3$ (которая может быть использована в с.-х.) и графит. Р-ция идет легко при т-ре $< 90°$. Выход, считая по N цианамида, составляет 90%. Нерастворимую $CaHAsO_3$ отфильтровывают вместе с графитом, который также может быть выделен и использован. I выделяют из фильтрата. Библ. 6 назв. Л. Херсонская

61041 П. Улучшение получения гидразина (Perfectionnement concernant la fabrication de l'hydrazine) [Matholin Corp.]. Франц. пат., 1107572, 3.01.56

Процесс получения N_2H_4 р-цией NH_3 с NaOCl в водн. р-ре в присутствии стабилизатора — рыбьего клея (0,18 *г/л*) или желатины (для уменьшения образования побочного продукта NH_4Cl), проводят в 2 ступени: в 1-й р-цией NaOCl с небольшим избытком NH_3 в водн. р-ре при т-ре $< 15°$ получают хлорамин; затем реакционную смесь подают во 2-й трубчатый реактор (с отношением длина : диаметр = 15—18) одновременно с избытком NH_3 в мол. соотношении $NH_3:NH_2Cl = 20 \div 40$ под давл. 15—30 *ат* и быстро поднимают т-ру до 130—150°; продолжительность р-ции 3—30 сек. Г. Рабинович

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

61042. **О современной содовой промышленности Японии. Накадзава** (最近の曹達工業について. 中澤治男), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 4, 152—155 (япон.)

61043. **Теоретические соображения, относящиеся к процессу кальцинирования при производстве кальцинированной соды. Буда, Ионеску** (Consideraţii teoretice asupra procesului de calcinare, in fabricarea sodei calcinate. Buda A., Ionescu Valeria), Rev. chim., 1956, **7**, № 7, 389—402 (рум.; рез. русск., нем.)

61044. **К вопросу исследования скорости осаждения карбоната кальция при производстве каустической соды методом каустификации. Калман, Ман** (Contribuţii la problema studierii vitezei de decantare a carbonatului de calciu, la fabricarea sodei caustice prin caustificare. Kalman A., Man Marinela), Rev. chim., 1956, **7**, № 9, 518—524 (рум.; рез. русск., нем.)

Показано, что независимо от времени выдержки CaO на воздухе наибольшая скорость осаждения $CaCO_3$ при производстве NaOH каустификацией Na_2CO_3 соответствует образцам извести, обожженным при $\sim 1100°$. Исследовано влияние выдержки CaO в атмосферных условиях на скорость осаждения $CaCO_3$; лучшие результаты получены для образцов CaO, выдержанных при атмосферных условиях 48 час. Библ. 36 назв. Я. Матлис

ЭЛЕМЕНТЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

61045. **Получение хлористого калия из щелоков при мокрой закладке. Нейбер** (Chlorkaliumgewinnung aus der Spülversatzlauge. Neuber L.), Bergbautechnik, 1955, **5**, № 12, 640—646 (нем.)

Описывается новый метод получения KCl путем извлечения его из сборников обратных щелоков. Кол-во извлеченной соли пропорционально степени охлаждения, причем при понижении т-ры на каждый градус получают 1,5—2 *т* соли из 1000 $м^3$ щелоков. Для улучшения охлаждения рекомендуется устанавливать на поверхности железные сборники на 2—8 суточный запас. Их устройство окупается в 2—3 года. Р. Ф.

61046. **Красный фосфор как сырье для получения хлорокиси 5-валентного фосфора** (붉은 린을 원료로 하여 오염화린을 제조하는 방법), 과학과 기술, Квахак ка кисуль (хвахак-пхен), 1956, № 1, 49—51 (кор.)

61047 К. **Технология производства хлористого натрия. Лупан, Петков** (Tehnologia produselor clorosodice. Lupan St., Petcov N. Bucureşti, Ed. techn., 1956, 435 p., il.) (рум.)

61048 П. **Упаковка безводных гидроокисей щелочных металлов** (Packaging of anhydrous alkali metal hydroxides) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Англ. пат. 732935, 29.06.55

Твердая безводн. гидроокись щел. металла, напр. каустич. сода, упаковывается в стальной барабан, внутренняя часть которого покрыта тонким слоем Ni (толщина $\leqslant 0,025$ *мм* и чаще всего 0,0025 ÷ 0,0125 *мм*). Покрытие может быть сделано обычными методами, напр. посредством гальваностегии. Внешняя часть барабана также может быть покрыта Ni. Гидроокись щел. металла в расплавленном состоянии наливают в барабан, который немедленно закрывают крышкой. После затвердевания гидроокиси крышку закрепляют посредством отбортовки и точечной сварки. Я. Зельцер

61049 П. **Способ получения метафосфатных плавов. Шилль, Хермес, Пфренгле, Хубольд** (Verfahren zur Herstellung von Metaphosphatschmelzen. Schill Karl, Hermes Karl, Pfrengle Otto, Hubold Reinhard) [Chemische Fabrik Budenheim A.-G.]. Пат. ФРГ 944849, 28.06.56

В наклонной стальной вращающейся трубе (диам. 350 *мм*, длиной 1,5 *м*) с одного конца сжигают P, а с другого (верхнего) подают измельченную реакционную массу, реагирующую с P_2O_5 и образующую плав метафосфата, который вытекает из трубы в точке, находящейся под горелкой; затем плав быстро охлаждают. Печь снаружи охлаждается водой, вследствие чего образуется корка материала, защищающая трубу от коррозии. На одной оси с 1-й трубой вращается 2-я труба (диам. 0,5 *м*, длиной 1,5 *м*), отделенная от 1-й переходом. Во 2-ю трубу подают измельченную окись, гидроокись, карбонат или фосфат (целесообразнее кальцинированную соду), которая распределяется и передвигается спец. устройством по всему пространству трубы при т-ре ниже т-ры плавления соды и продукта, поглощая при этом P_2O_5, неиспользованную в 1-й трубе. Общий выход (улавливание) P_2O_5 достигает 94%. Из 2-й трубы реакционная масса подается в 1-ю шнеком, проходящим через 2-ю трубу. Выходящие из 2-й трубы горячие газы (250—400°) могут быть использованы, напр. в произ-ве фосфатов Na в распылительной сушилке для выпаривания р-ра ортофосфата и дегидратации последнего. Абсорбционное пространство может быть неподвижным. Используя вместо соды природный фосфат, можно получать Ca-метафосфат (удобрение). Е. Бруцкус

61050 П. **Способ получения столовой поваренной соли, содержащей фтор** (Sätt vid framställning av fluor-berikat koksalt för hushållsändamål) [G. O. C. H. Santesson]. Шведск. пат. 155225, 17.07.56

К NaCl добавляют водорастворимый комплексный фторид, напр. фторосиликат, в таком кол-ве, чтобы содержание F (в NaCl) составило 0,005—0,3% (0,01%). NaCl, содержащая комплексный фторид, не слеживается при хранении. К. Герцфельд

61051 П. **Переработка калийных солей методом флотации с применением аминов или их солей в качестве коллектора. Бахман** (Verarbeitung von Kalisalzen nach dem Schaumschwimmverfahren unter Verwendung von Amingemischen bzw. deren Salzen als Sammler. Bachmann Rudolf) [Verkaufsgemeinschaft Deutscher Kaliwerke G. m. b. H.] Пат. ФРГ 941609, 12.04.56

В качестве коллектора (К) применяют бинарные смеси гомологов насыщ. аминов в мол. отношении 1 : 1 и смеси насыщ. и ненасыщ. аминов с одинаковой углеводородной цепью в мол. отношении 3 : 1. При высоких т-рах применяют амины с более длинной углеводородной цепью, при низких — наоборот. Смесь аминов с длиной углеродной цепи C_{14}, C_{16}, C_{18} или C_{16}, C_{18}, C_{20} в мол. отношении 1 : 1 : 1 в довольно широкой области мало зависит от т-ры. Оптимальный состав К устанавливают либо смешением двух или нескольких К, обработанных одинаково, либо добавлением к смеси 10—20% нафталина из расчета на общее кол-во К. И. Зимаков

61052 П. **Способ получения концентрированных растворов нитратов щелочноземельных металлов, в**

частности концентрированного раствора нитрата кальция. Вендландт (Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Erdalkalinitratlaugen, insbesondere von konzentrierter Kalksalpeterlauge. Wendlandt Rudolf) [Friedrich Uhde G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 946626, 2.08.56

Усовершенствован способ получения нитратных р-ров путем щел. абсорбции окислов N из разб. газовых смесей, содержащих 0,5—1% NO_2. Конц-ия свободной CaO в известковых р-рах или известковом молоке, очищ. от примесей и карбонатов, должна составлять 1—2%. $Ca(NO_2)_2$, образующийся наряду с $Ca(NO_3)_2$ по мере поглощения окислов N и затрудняющих дальнейшее использование щел. р-ра, разрушают. Для этого р-р, содержание N в котором достигает 3,5—4,5%, выводят из цикла абсорбции, оформленного в виде противоточных насадочных колонн, и после фильтрации подают на стадию разложения $Ca(NO_2)_2$, которое осуществляют обычным способом. К р-ру, освобожденному от нитрита, добавляют свежую CaO до исходной конц-ии, и его вновь возвращают на абсорбцию. Такое чередование циклов абсорбции и разрушения нитрата повторяется до насыщения р-ра по $Ca(NO_3)_2$. Из этого р-ра при охлаждении выделяют $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Нитрат можно также выделять и на промежуточной стадии, при охлаждении рециркулирующего отфильтрованного р-ра. Возможны различные варианты непрерывной схемы процесса. Л. Херсонская

61053 П. Способ и установка для азотирования карбида. Фишер, Кронахер, Кесс (Verfahren und Vorrichtung zum Azotieren von Carbid. Fischer Thomas, Kronacher Hermann, Kaess Franz) [Süddeutsche Kalkstickstoff — Werke A.-G]. Пат. ФРГ, 948601, 6.09.56

Карбид (I) азотируют во вращающихся горизонтальных барабанах (Б). I подается с одной стороны Б, а азотирующее средство (АС) (напр., N_2) подводится в реакционное пространство извне через каналы (К), направленные тангенциально к внутренней цилиндрич. поверхности Б в направлении, обратном вращению Б. АС подается в К через неподвижные кольцевые каналы и поступает в Б лишь в те места, где находится I. В остальные зоны Б подается смесь АС с I. В. Шацкий

61054 П. Вращающиеся печи (Rotary kilns) [Süddeutsche Kalkstickstoffwerke A.-G.]. Англ. пат. 738809, 19.10.55

Вращающаяся печь для произ-ва $CaCN_2$ из CaC_2 и N_2 представляет собой металлич. барабан, футерованный огнеупорным материалом, приводимый во вращение кольцевой зубчатой передачей. С загрузочного конца барабан снабжен цилиндрич. расширением, ось которого несколько наклонена по отношению к оси барабана. Исходный материал подается шнеком в расширенную часть печи. Шнек расположен в трубе, по которой поступает N_2. Для предотвращения спекания порошкообразный $CaCN_2$, уголь или другой инертный материал вначале загружается в расширение печи, которое нагревается газовым пламенем. Превращение CaC_2 в $CaCN_2$ на 80% проходит в расширенной части, остальной карбид реагирует в цилиндрич. камере печи. По другому варианту расширение выполняется в виде усеченного конуса, соединяющегося с цилиндрич. частью печи своим основанием. Л. Херсонская

61055 П. Способ и аппаратура для получения безводного хлористого алюминия. Харди, Грант (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid. Hardy Douglas Vernon Nelmar, Grant Donald Gregory) [National Research Development Corp.]. Пат. ФРГ 950463, 11.10.56

Безводный белый сыпучий $AlCl_3$ получают хлорированием металлич. Al (желательно не $<$ 99,95%-ной чистоты) с конденсацией сублимированного продукта. Массивный цилиндрич. пруток металлич. Al, имеющий форму уступа (причем рабочая поверхность имеет больший диаметр), подвешивается вертикально в цилиндрич. реакционной камере (К) (имеющей наружный электрообогрев), так что между рабочей поверхностью Al-прутка и стенками К остается очень малый зазор. Часть прутка с меньшим диаметром через уплотнения в крышке К выводится наружу и ее выступающий конец охлаждается с целью отвода избыточного тепла. Ток Cl_2 подается через отверстие в нижней части К. Эта часть К заполнена инертным тугоплавким материалом (напр., асбест или стеклянная вата), на котором задерживаются капли расплавленного Al. Таким же материалом заполнено пространство верхней части К (выше уступа) до горизонтальной отводной трубки, по которой пары образующегося $AlCl_3$ проходят в верхнюю часть другой вертикальной колонки, в которой помещена Al-фольга или проволока. Таким образом, достигается связывание непрореагировавшего в реакционной К Cl_2. Нижняя часть второй колонки переходит в грушевидную конденсационную К, охлаждаемую водяной рубашкой. Пары $AlCl_3$ поступают в эту К через сопла, направленные к центру. Сконденсированный продукт ссыпается в приемник. Вся аппаратура до конденсационной К обогревается, во избежание осаждения $AlCl_3$. Система продувается сухим газом и предохраняется от попадания влаги. Л. Херсонская

61056 П. Способ получения солевых расплавов, содержащих низшие хлориды титана. Опп, Хампрехт, Конрад (Verfahren zur Herstellung von niedrige Titanchloride enthaltenden Salzschmelzen. Opp Karl, Hamprecht Günther, Conrad Richard) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 949344, 20.09.56

Через расплав смеси хлоридов щел. или щел.-зем. металлов (напр., эквимолярная смесь NaCl и KCl; смесь 60 мол. % $MgCl_2$ и 40 мол. % $CaCl_2$) пропускают ток H_2, насыщ. парами $TiCl_4$. Скорость газового потока при 300—400-*г* навесках солевой смеси 35—50 *л/час*, конц-ия $TiCl_4$ 1—1,5 *г* на 1 *л* смеси. Восстановление $TiCl_4$ происходит практически мгновенно; отходящие газы не содержат тетрахлорида. Расплавы, обогащенные низшими хлоридами Ti, легко затвердевают, сохраняются в инертной атмосфере и пригодны как для электролитич. целей, так и для целей отбеливания, травления и восстановления в текстильной пром-сти. Л. Херсонская

61057 П. Производство пигментной двуокиси титана. Фрей (Manufacture of pigmentary titanium dioxide. Frey Walter) [Saurefabrik Schweizerhall]. Канад. пат. 510207, 15.02.55

В реакционную камеру со скоростью 1—50 *м/сек* подается гомог. газовая смесь, состоящая из безводн. $TiCl_4$, летучего окисляемого соединения Si (в кол-ве, обеспечивающем содержание в конечном TiO_2 от 0,01 до 10 вес. % SiO_2) и необходимого для их сжигания кол-ва O_2-содержащего газа. Т-ра газовой смеси поддерживается в интервале между точкой росы $TiCl_4$ и 500°. В реакционной камере происходит непрерывное горение смеси вследствие контактирования ее с концентрич. факелом, образующимся при вдувании концентрич. кольцеобразных потоков CO- и O_2-содержащих газов. Интенсивность происходящих в реакционной зоне р-ций гарантирует получение очень мелкозернистой TiO_2 с высокой конц-ией анатазной модификации. Л. Херсонская

61058 П. Способ получения смеси сурика и сульфата бария, особенно подходящей для малярных работ.

Линке (Verfahren zur Herstellung eines für Anstrichzwecke besonders geeigneten Gemisches aus Mennige und Bariumsulfat. Linke Paul) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 912248, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 18, 4222 (нем.)]

Сухая смесь карбонатного и (или) окисного Pb-соединения с $BaSO_4$, отмытая от водорастворимых в-в (см. РЖХим, 1955, 26641), нагревается до т-ры $\geqslant 450°$. Нагрев производят в присутствии карбонатного соединения Pb, сурика или смесей, содержащих эти в-ва. Согласно дополнительному патенту PbO или (и) основной Pb-хлорид обрабатывают в водн. среде при перемешивании с окисным или карбонатным соединением Ba в присутствии достаточного кол-ва сульфата щел. металла или $(NH_4)_2SO_4$, а также CO_2 либо щел. или аммониевого карбоната. Полученная смесь нагревается в токе воздуха или O_2 до т-ры $> 300°$. Л. Херсонская

61059 П. Обработка медно-никелевого штейна (Traitement de la matte de nickel et de cuivre) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik (J. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»)]. Франц. пат. 1045155, 24.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 32, 7544 (нем.)]

Штейн, содержащий недостаточное кол-во S, для того, чтобы связать Ni и Cu, измельчают и механически отделяют первую часть (I ч.), состоящую только (или в основном) из металлов, от другой части (II ч.), содержащей CuS и NiS. Из I ч. Ni извлекается обработкой к-тами либо соляными р-рами. Cu, перешедшую в р-р вместе с Ni, осаждают добавлением новых кол-в I ч. Если штейн содержит благородные металлы, напр. Au или Pt, то они, после растворения Ni, остаются в Cu-содержащем остатке и извлекаются из него известным способом. Если для растворения Ni применяется H_2SO_4, то из образующегося $NiSO_4$ Ni извлекают электролизом. Образующуюся при этом на аноде H_2SO_4 возвращают в процесс для извлечения из I ч. новых кол-в Ni. Р. Франкфурт

61060 П. Метод и аппаратура для обработки жидкостей, содержащих кислоты (Method of and apparatus for treating liquors containing taracid) [Koppers Co.]. Англ. пат. 720288, 15.12.54

Способ выделения к-т из р-ров, содержащих растворенные газы (CO_2, H_2S, HCN), заключается в том, что (после удаления газов из р-ра) выделение к-т производится путем их отгонки в токе инертного газа или пара и последующего поглощения к-т р-ром щелочи в колонне (К) с колпачковыми тарелками. Применение такой К обеспечивает возможность эффективного поглощения к-т из большого объема газа небольшим объемом щелочи, что дает возможность применять относительно крепкие (20—50%) р-ры последней. Инертный газ с помощью газодувки возвращается в нижнюю часть К для повторного использования. Приводятся показатели работы К с колпачковыми тарелками (на 1 *м*² сечения К): питание 2,65 *м*³/*час*, содержащее 0,75—3,5 *г*/*л* к-т, отношение расходов 10% р-ра NaOH, подаваемого на орошение К, и исходного р-ра 1 : 100. Отгонка растворенных газов, предшествующая выделению к-т, производится в токе инертного газа, расход которого выбирается так, чтобы выделение газов не сопровождалось удалением из р-ра заметных кол-в к-т. В. Коган

См. также: Произ-во сульфата аммония 61423.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

61061 П. Люминесцентные материалы, содержащие сульфид цинка (Zinc sulphide phosphors) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 734653, 3.08.55

Люминесцентный материал (ЛМ) из ZnS, активированного Cu с оранжево-розовым свечением при возбуждении УФ-светом или электрич. переменным полем, приготовляют, смачивая ZnS р-ром $CuNO_3$, затем пасту сушат, просеивают и прокаливают в токе H_2S или $N_2 + CS_2$ при 1100°. Полученный ЛМ измельчают, просеивают и удаляют избыток Cu промывкой р-ром NaCN. Конц-ия Cu в шихте 0,01—1,0 вес. %, в люминофоре 0,01—0,1 вес. %. Электролюминесценция, а также и фотолюминесценция люминофора состоит из синей, красной, желто-оранжевой и зеленой полос, причем красная полоса преобладает при высоких частотах. Красную полосу свечения нельзя получить при т-рах прокаливания $\leqslant 1000°$ или, если H_2S содержит примеси окислителей или галоидных соединений, а также, если прокалку вести в атмосфере S. Б. Гугель

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

61062. Водосорбционные характеристики силикагеля, активированного глинозема и сернокислого кальция. Уокер, Хостетлер (Water sorption characteristics of silica gel, activated alumina, anhydrous calcium sulfate. Walker Walter O., Hostettler James B.), Refrig. Engng, 1956, **64**, № 4, 34—38, 90 (англ.)

Для определения срока службы силикагеля, активированного глинозема и $CaSO_4$ изучена их способность к многократной активации определением точек нулевой сорбции (ТНС). Активация осуществлялась водой при атмосферном давлении или в вакууме. Определение ТНС для исследованных осушителей по весу прокаленного в-ва нецелесообразно, так как при т-ре прокаливания (955°) они теряют свои адсорбционные свойства ввиду частичной потери химически связанной воды. Описана методика определения ТНС. После повторных циклов активации водой при атмосферном давлении или в вакууме ТНС воспроизводится хорошо в случае силикагеля, хуже у $CaSO_4$ и не воспроизводится у активированного глинозема. Последнее свидетельствует об образовании в этом случае новой фазы. Различие между активацией при атмосферном давлении или в вакууме наблюдается только для активированного глинозема. Библ. 8 назв. В. Злочевский

61063 П. Состав, содержащий основной фосфат кальция. Барретт (Basic calcium phosphate composition. Barrett Elliot P.) [Baugh and Sons Co.]. Пат. США 2735823, 21.02.56

Для получения адсорбента или катализатора с большой внутренней поверхностью к водн. суспензии извести, глины (аттапульгита, 20 вес. ч.) и активированного угля 5—25 (15) вес. ч. добавляют при перемешивании H_3PO_4 или растворимый фосфат в таком кол-ве, чтобы был осажден Ca-фосфат (65 вес. ч.) с основностью не менее основности гидроксилапатита (вес. отношение $CaO : P_2O_5 \approx 1,4$). Осадок отфильтровывают, промывают и добавляют к нему воду (57 вес. ч.) до образования пластичной массы. Массу формуют, напр. выдавливанием, в гранулы, которые сушат и нагревают при т-ре ниже т-ры спекания глины (напр., при 593°) без доступа воздуха до затвердевания. Гранулы имеют твердость и плотность больше, чем свежий костяной уголь, а их внутренняя поверхность на единицу веса в $\sim$4 раза больше, чем у последнего; продолжительность их работы в качестве адсорбента с последующей регенерацией значительно больше, чем для

костяного угля. В исходную смесь можно добавлять крахмал. Е. Бруцкус

61064 П. Псевдоожижаемые силикагелевые катализаторы, содержащие пятиокись ванадия и окислы металлов из III-В и IV-А групп периодической системы (Fluidizable silica gel catalysts containing vanadium pentoxyde and oxides of metals of group III-B and IV-A) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 731370, 8.06.55

Для окисления в паровой фазе в качестве катализатора, поддающегося псевдоожижению, предложен силикагель (носитель), содержащий в основном V_2O_5, стабилизированную соединением щел. металла, и незначительное кол-во окислов металлов III-В и IV-А групп периодической системы. Катализатор готовят совместным осаждением к-той силикагеля из р-ров силикатов щел. мет. при pH $\leqslant 8 (\sim 6)$ и основного катализирующего агента V_2O_5 с незначительными кол-вами соединений металлов III и IV групп периодической системы. Далее осадок высушивают, обжигают и измельчают. Катализатор, содержащий ZrO_2, ThO_2 и Al_2O_3, весьма эффективен при окислении нафталина до 1,4-нафтохинона и фталевого ангидрида. А. Борисенко

61065 П. Способ приготовления катализаторов гидрирования. Вегхофер, Незер (Verfahren zur Herstellung von Hydrierungskatalysatoren. Weghofer Hans, Naeser Gerhard) [Mannesmann A.-G.]. Пат. ФРГ 920363, 22.11.54 [Fuel Abstrs, 1956, **20**, № 3, 68 (англ.)]

Fe-расплав (I) разбрызгивают (желательно при низкой т-ре) и получают Fe-гранулы (II), покрытые трещинами. II покрывают одним или несколькими металлами: Al, Si, Mg, Zn, Cr, Mn, Cu, Ni, Co, Th, Ag, затем это покрытие удаляют по крайней мере частично хим. путем, не меняя зернистой структуры. Полученный катализатор (К) особенно эффективен при гидрогенизации CO. Металл для покрытия можно прибавлять к I перед разбрызгиванием. Пример: I, содержащий 3,5% C, распыляется через кольцевую насадку посредством сжатого воздуха под давл. 0,6—1,5 *ат*. Отсеивают частицы II диам. 2—15 *мм*, протравливают их HCl и электролитически покрывают с применением Cu-катода в ванне, содержащей 5% нитрата Th (в расчете на растворенный металл), до получения Cu-слоя толщиной 0,01—0,10 *мм*. Полученные гранулы промывают дистил. водой, почти полностью растворяют Cu в разб. HNO_3 (конечное содержание Cu 0,15%), вновь промывают, суспендируют их в водн. р-ре K_2CO_3 и сушат в атмосфере H_2. Такой К обрабатывают в течение 36 час. при 200—220° в очищ. газе синтеза Фишера-Тропша (500*л/л* К) и затем работают при 10 *ат* и 205°. В. Шацкий

61066 П. Получение гидрирующих катализаторов восстановлением. Бьюли, Брамуич (Preparation of hydrogenation catalysts by reduction. Bewley Thomas, Bramwyche Peter L.) [The Distillers Co. Ltd]. Канад. пат. 514332, 5.07.55

Металлич. катализатор получают восстановлением водородом суспензии соединений Cu и Ni, нанесенных на кизельгур в органич. р-рителе, содержащем полисилоксан. Ю. Голынец

61067 П. Обработка твердых веществ газами (Gaseous treatment of solid materials) [Houdry Process Corp.]. Англ. пат. 728743, 27.04.55

Для регенерации спекающихся катализаторов (К), а также для получения К процессов полимеризации углеводородов, твердое в-во предварительно обрабатывают разбавл. газами (0,7—1,5 об. %); при этом происходит разогрев в-ва за счет теплоты р-ции. Затем в-во, в котором началась р-ция окисления, контактирует с обогащенным реакционным газом (15—75 об. %). Глину сначала обрабатывают H_2S и CS_2 для удаления железа в виде сульфидов, а затем разб. к-той. Приведена схема аппарата и некоторые технологич. данные по получению катализаторов из глин. Р. Т.

61068 П. Способ осаждения анионных веществ и составов. Никкерсон (Process of precipitating anionic substances and precipitated compositions. Nickerson Ralph F.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2737500, 6.03.56

Способ выделения из щел. гидрозолей (ГЗ) SiO_2 (I) осадка, который может быть вновь диспергирован с образованием устойчивого в щел. среде колл. р-ра. Щел. ГЗ I смешивают с растворимым в воде и щел. р-рах органич. полиамином — желатиной (Ж), казеином или поливинилпиридином. Смешение ведут до получения однородного состава при pH, достаточно высоком для предотвращения образования осадка. Содержание I в исходном ГЗ 0,01—35 вес. % (1—20%). На 1—60 (4—50) вес. ч. I в ГЗ берут 1 вес. ч. Ж; к смеси медленно при тщательном перемешивании добавляют сильную неорганич. (HCl, H_2SO_4) или органич. (CH_3COOH, HCOOH) к-ту, способную снизить pH до 3,0. К-ту вводят в кол-ве, необходимом для осаждения основной массы (> 60%) I вместе с Ж; pH при этом не должен падать ниже 2,0. Легко фильтрующийся осадок отделяют от р-ра, отмывают от водорастворимых электролитов и высушивают при т-ре $\leqslant 100°$. Полученный материал при диспергировании в водн. р-ре щел. в-ва вновь дает коллоиды, устойчивые в течение длительного времени (от нескольких недель до года). Конц-ия щел. в-ва (NaOH, Na_2SiO_3, NH_4OH) должна быть достаточной для получения ГЗ с pH 8,5—10,5. Предложенный способ пригоден и для приготовления ГЗ других в-в — термопластичных смол, анионных поверхностноактивных в-в, неорганич. окислов. Л. Херсонская

См. также: Железные катализаторы в синтезе Фишера — Тропша 61522. Железные катализаторы для синтеза углеводородов 61523. Регенерация катализаторов крекинга 61476

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

61069. Потребление удобрений в Соединенных Штатах в 1955—1956 гг. Шолл, Фокс, Уоллес, Краммат (1955-56 fertilizer consumption in the United States. Scholl Walter, Fox Esther I., Wallace Hilda M., Crammatte Florence), Farm Chemicals, 1957, **120**, № 2, 53—55 (англ.)

Приведены предварительные статистич. данные о потреблении простых и смешанных удобрений, питательных в-в (N, P_2O_5 и K_2O) (ПВ) и отдельных видов N-удобрений. В целом потребление удобрений и ПВ по сравнению с предыдущим годом несколько понизилось, потребление некоторых N-удобрений сильно возросло (за счет других удобрений): NH_3 жидкого на 21,8%, NH_3-воды на 30,2%, мочевины на 33,4%. Среднее содержание ПВ в смешанных удобрениях повысилось и достигло 29%. Г. Рабинович

61070. Пути переработки агрономических руд на удобрения. Вольфкович С. И. В сб.: Вопр. геол. агрон. руд. М., АН СССР, 1956, 7—23

Обзор. Задачи технологии агрономич. руд. Ассортимент P-, N-, K-, B-, Mg-, сложных, смешанных и микроудобрений, необходимых для СССР. Новые процессы переработки природных фосфатов. Переработка фосфоритов Кара-Тау. Задачи развития сырьевой базы туковой пром-сти СССР. Е. Бруцкус

61071. Жидкие удобрения. Пайзер (Fertilisers in solution form. Pizer N. H.), Chem. Trade J. and Chem. Engr., 1957, **140**, № 3644, 797—798 (англ.)

Приведен обзор жидких удобрений, применяемых в США (жидкий NH_3, азотсодержащие р-ры, H_3PO_4, смешанные удобрения) и рассматривается вопрос о возможности увеличения их потребления в Англии.

Е. Бруцкус

61072. О слеживаемости аммиачной селитры. Сообщение 1-е. Модификационный переход аммиачной селитры при 32,27° и ее слеживаемость. Шнеерсон А. Л., Клевке В. А., Миннович М. А., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 283—291

См. РЖХим, 1956, 75556. Г. Рабинович

61073. Выделение из растворов примесей с помощью диаммонийфосфата. Кильман Я. И., Авилова М. К., Алексеева М. Н., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 332—342

Разработан и проверен в заводских условиях способ очистки 50%-ного р-ра NH_4NO_3, содержащего (*г/л*): свободного NH_3 1,5—2 и примеси Mg 8,5, Mn 0,0011. К р-ру добавляют $(NH_4)_2HPO_4$ в кол-ве 70% от стехиометрич. по отношению к содержанию примесей. После перемешивания и некоторой выдержки отфильтровывают осадок, содержащий > 70% примесей (главным образом $MgNH_4PO_4$, а также другие фосфаты и двойные соли) и представляющий собой удобрение с содержанием (в %): $P_2O_5 \sim 20$, N 10, Mg 11,4, Mn 0,01. На 1 *кг* израсходованного $(NH_4)_2HPO_4$ получается дополнительно 1,126 *кг* NH_4NO_3. Р-р после очистки содержит 2,55 *г/л* Mg и следы Mn. При желании можно понизить содержание Mg в растворе до следов.

Е. Бруцкус

61074. Получение кальциевой селитры с улучшенными физическими свойствами. Кильман Я. И., Клевке В. А., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1954, вып. 3, 139—150

Опыты по кристаллизации $Ca(NO_3)_2$ (I) на лабор. охлаждающем вальце показали, что добавление NH_4NO_3 (II) или $(NH_4)_2SO_4$ (III) значительно повышает т-ру и скорость кристаллизации I. Кристаллы I, покрытые гидрофобной пленкой, лучше всего из тройной смеси парафин + вазелин + сырая каменноугольная смола (1 : 1 : 1), взятой в кол-ве 1% от веса I, или из смеси парафинистый мазут + парафин (1 : 1) поглощают влагу соответственно в 9,5—11,5 и 7—9 раз медленнее, чем чистые кристаллы. Проведены также опыты на модельной установке. Р-р I получали действием 56%-ной HNO_3 на технич. CaO в реакторе диам. 600 *мм*, высотой 630 *мм*. К нейтр. р-ру добавляли II или III из расчета 5—6% от веса продукта. Р-р после отделения осадка полуторных окислов и силикатов или без отделения осадка упаривали в испарителе диам. 455 *мм*, высотой 860 *мм*, снабженном мешалкой и электрообогревателем, а затем охлаждали на вальце диам. 60 *мм*, длиной 125 *мм*. Упарка р-ра I с добавкой II при атмосферном давлении и т-ре плава 150—152° протекает нормально, причем получается 80—83%-ный р-р I. При упарке р-ра I с добавкой II в начале процесса наблюдается сильное вспенивание. Кристаллизация I с добавкой II при т-ре плава 105—112° и скорости вращения вальца 2 об/мин протекает удовлетворительно. Охлаждение I воздухом до 16—18° и припудривание размолотым мелом (размер частиц 0,12—0,15 *мм*) в кол-ве 3—4% улучшают качество готового продукта. После 2—3 месяцев хранения в битумированных 5-слойных бумажных мешках продукт сохраняет свои физ. свойства; при хранении без тары продукт увлажняется, особенно его верхние слои.

Г. Рабинович

61075. Исследование процесса получения известково-аммиачной селитры. Сообщение 1. Кильман Я. И., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-т. азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 292—305

Определены потери аммиачного N при сплавлении NH_4NO_3 с измельченным известняком или мелом, а также с промытым, высушенным и измельченным карбонатным шламом от водоочистки. Установлено, что потери N увеличиваются при повышении т-ры > 125°, увеличении степени измельчения добавок, продолжительности сплавления и содержания $CaCO_3$ в расплаве; при повышении конц-ии NH_4NO_3 потери N уменьшаются. При сплавлении с известняком потери N несколько ниже потерь при сплавлении с карбонатным шламом и значительно ниже потерь при сплавлении с мелом. Примеси $MgCO_3$ до 15% не увеличивают потери N. Найденные величины потерь N (0,32—0,82%) значительно ниже данных, полученных другими исследователями. Оптимальные условия процесса сплавления: т-ра 125—135°, конц-ия плава 94%, соотношение $NH_4NO_3 : CaCO_3 = 60 : 40$, продолжительность сплавления 10 мин., степень измельчения добавок 0,12 *мм*. Выделяющийся при сплавлении NH_3 можно использовать, поглощая его HNO_3 и направляя полученный р-р $NH_4NO_3 + HNO_3$ в нейтрализатор для получения NH_4NO_3.

Г. Рабинович

61076. Реакция суперфосфата с серпентином. Часть I. Влияние воды и свободной фосфорной кислоты на конверсию магния в усвояемую форму. Накамура, Ямадзоэ, Кисимото (Reaction between superphosphate and serpentine (Part I). Effects of water and free phosphoric acid on conversion to available magnesium. Nakamura Teruo, Yamazoe Fumio, Kishimoto Kikuo), Soil and Plant Food, 1956, 2, № 1, 49—52 (англ.)

Простой суперфосфат (размер частиц ~ 1 *мм*) смешивали с серпентином (размер частиц ~ 0,15 *мм*) в соотношении 3 : 1, 4 : 1, 6 : 1 и 8 : 1 и добавляли воду до содержания 15%. В другой серии опытов к смеси добавляли также H_3PO_4 до содержания свободной P_2O_5 3—8%. После вызревания при 29° в течение 1, 7, 14 и 21 суток в смесях определяли P_2O_5 и MgO, растворимые в 2%-ной лимонной к-те и в воде, а также pH 1%-ного водн. р-ра. Результаты опытов, приведенные в таблицах, показывают, что вода и свободная H_3PO_4 значительно увеличивают степень и скорость конверсии MgO в усвояемую форму; оптимальным является содержание 15% воды и 5% свободной P_2O_5. Рассмотрены происходящие при этом р-ции. Библ. 11 назв.

Е. Бруцкус

61077. Слеживаемость простого и аммонизированного суперфосфата в зависимости от содержания солей магния. Набиев М. Н., Вишнякова А. А., Докл. АН УзССР, 1957, № 2, 25—30 (рез. узб.)

Приведены результаты лабор. определений слеживаемости простого (ПС) и аммонизированного (АС) суперфосфатов, полученных из фосфоритов Каратау (с различным содержанием MgO) и из апатитового концентрата. АС обладает значительно меньшей слеживаемостью, чем ПС. Суперфосфат из апатитового концентрата во всех случаях слеживается меньше суперфосфата из фосфоритов Каратау. Слеживаемость ПС и АС увеличивается с увеличением содержания MgO в исходном сырье и мономагнийфосфата в суперфосфате, причем при высоких соотношениях $MgO : P_2O_5$ степень роста слеживаемости более значительна.

Е. Бруцкус

61078. Теория и практика аммонизации. Перрин (Theories and practices on ammoniation. Perrine Elmer C.), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 4, 51, 52, 133, 135, 137 (англ.)

Рассматриваются факторы, оказывающие влияние при аммонизации суперфосфата: состав компонентов (NH_3 и аммонизирующих р-ров); допустимое отношение свободного $NH_3 : P_2O_5$; распределение NH_3 в слое суперфосфата; продолжительность поглощения NH_3;

периодич. и непрерывная работа; применение избытка NH_3 и «рассчитанные потери»; добавление к-ты и другие. Е. Бруцкус

61079. **Причины воспламенений в смесителях для удобрений. Перрин** (Flash fires. Perrine Elmer C.), Commers. Fertilizer, 1956, **92**, № 6, 52—53, 55—56 (англ.)

При неправильном проведении аммонизации суперфосфата возможно: 1) образование воспламеняющейся смеси NH_3 с воздухом; 2) разложение NH_4NO_3, особенно при повышении т-ры из-за добавления H_2SO_4. Местные пересыщения тем или другим компонентом могут происходить также вследствие плохого распределения и, в частности, при коррозии соответствующего устройства. При всех обстоятельствах следует избегать такого пересыщения. Г. Рабинович

61080. **Новый вид удобрения — марганизированный суперфосфат. Власюк П. А.**, Бюл. по физиол. растений, 1957, № 1, 6—10

Марганизированный гранулированный суперфосфат (МС) получен гранулированием порошковидного суперфосфата с добавкой 10—15% Mn-шлама (отхода марганцеворудной пром-сти) и 3—4% мела. МС содержит (в %): P_2O_5 усвояемой 17,8—19,3, Mn-окислов 2—3, свободной к-ты 1,8—2,7, влаги 5; прочность гранул 99%. Способ получения МС значительно выгоднее способа гранулирования простого суперфосфата. Полевые опыты показали высокую эффективность МС для различных с.-х. культур. Е. Бруцкус

61081 К. **Минеральные удобрения и их применение. Гарос Я.** (Mineralmēsli un to lietošana Gaross J. Rīga, Latv. valsts izd-ba, 1956, 83 lpp., ill.) (лат.)

61082 П. **Способ получения удобрения, содержащего нитрат аммония и карбонат кальция** (Procédé de fabrication d'un engrais constitué de nitrate ammonique ballasté de carbonate calcique) [Soc. Belge de L'azote et des Produits Chimiques du Marly (Soc. An.)]. Франц. пат. 1110233, 9.02.54

В р-р $Ca(NO_3)_2$ с конц-ией $\leqslant$69—70% и т-рой 130—180° (160°), находящийся в сатураторе, подают нагретую до 100—180° (160°) смесь NH_3 и CO_2 в весовом отношении последних 0,8—0,9 (0,85) до насыщения под давл. 3—20 (10) *ат*. Полученный расплав ($2NH_4NO_3 + CaCO_3$) выпускают в экспанзер (циклон с кольцами Рашига на дне) и (или) в грануляционную башню. В расплав, находящийся в экспанзере, вдувают сухой воздух для отделения паров воды, испарившейся за счет тепла р-ции (часть воды связывается при р-ции). Избыток NH_3 из сатуратора и экспанзера улавливают с помощью HNO_3 и полученный р-р NH_4NO_3 добавляют к р-ру $Ca(NO_3)_2$. Часть расплава, охлажд. в экспанзере до $\sim$130°, рециркулируют в сатуратор для поддержания в последнем т-ры $\leqslant$180°. В качестве сатуратора применяют автоклав с мешалкой и рубашкой для охлаждения; при периодич. работе нужны минимум 2 автоклава — один в работе, другой — на выгрузке. Процесс можно проводить также непрерывно в колонне. Продукт содержит $\sim$21,5% N и $<$0,3% влаги. Г. Рабинович

61083 П. **Получение активированных азотных удобрений. Абэ** (活性窒素肥料の製造法. 阿部連), [太洋化成株式會社 Таё Касэй Кабусики Кайся]. Японск. пат. 16, 6.01.56 [Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 5, 3904 (англ.)]

N-удобрения, напр. $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, мочевину или $CaCN_2$, смешивают с 20 вес. % измельченной U-руды, дающей излучение 4345 единиц Маха на 1 *кг*. Полученные продукты применяют через 28 суток после смешения в качестве стимуляторов роста растений. Г. Рабинович

61084 П. **Получение активированных удобрений. Абэ** (活性肥料の製造法. 阿部連). [太洋化成株式會社, [Таё Касэй Кабусики Кайся]. Японск. пат. 20, 6.01.56 [Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 5, 3904 (англ.)]

Измельченную U-руду (см. пред. реф.) смешивают с полным удобрением. Г. Рабинович

61085 П. **Способ предупреждения слеживания удобрений. Хуберих, Хельмс** (Verfahren zur Vermeidung des Zusammenbackens von Dungemitteln. Huberich Karl, Helms Alfred) (Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.). Пат. ФРГ 950559, 11.10.56

Для уменьшения кол-в инертных в-в, применяемых для опудривания, гранулированные удобрения, напр., известково-аммиачную селитру, перед опудриванием опыливают небольшим кол-вом (0,05—0,3%) тонкоизмельченного эфира полисахаридгликолевой к-ты (I), полученного, напр., при обработке дерева или целлюлозы щелочью и галогенкарбоновой к-той, а затем опудривают тонкоизмельченным известняком (2%, насыпной вес 740 *г/л*) или другим в-вом. Можно также опудривать удобрения инертным в-вом, содержащим I. Г. Рабинович

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

61086. **Использование инсектицидов в сельском хозяйстве. Хуан Жуй-лунь** (農業殺虫藥劑使用述要. 黃瑞綸), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 5, 1—7 (кит.)

61087. **Выделение кристаллического изомера аллетрина и его инсектицидные свойства. Формулы эквивалента** *α-d,l*-**транс-аллетрина. Иноуэ** (Allethrin の結晶性異性體の分離とその有用性. α-dl-trans-allethrin equi valence の提案. 井上雄三), 植物防疫, Сёкубуцу боэки, 1953, 7, № 1, 15—16, 25 (японск.)

Из технич. 90%-ного аллетрина кристаллизацией из пентана или гексана при —85° предложено выделять эфир *d,l-транс*-монохризантемовой к-ты, т. пл. 50,5—51°, *α-d,l-транс*-аллетрин. Приведен обзор методов оценки аллетринов на основании оптич. плотности, полярографич. и биологич. путем. Н. Швецов

61088. **Упрощенный количественный олфактометр для изучения вредных сельскохозяйственных насекомых. Чеймберлин** (A simplified quantitative olfactometer for use with agriculturally important insects. Chamberlain William F.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 5, 659—663 (англ.)

Описан модифицированный тип олфактометра для определения активности репеллентов (Р) насекомых, основанный на продувании контролируемого кол-ва воздуха, содержащего Р, и чистого, через два отверстия, находящихся в противоположных сторонах камеры, в которую помещены насекомые с последующим учетом их распределения. Активность Р характеризуется индексом $I = (R - A) \cdot 100/N$, где R — число насекомых на стороне камеры, не имеющей запаха, A — число насекомых на стороне, продувающейся воздухом, содержащим Р, и N — общее число насекомых в опыте. На насекомых — вредителях с.-х. культур изучены препараты α-пинен (I), амилацетат (II), сольвенол 1 (III), дипентен 122 (IV), сольвенол 2 (V), терпинил ацетат (VI), терпинол 318 (VIII), скипидар (VIII), альфатерпинеол (IX), терпосол 8 (X), диметилфталат (XI), *N,N*-диэтиламид метилбензойной к-ты (XII) (приведены — препарат, доза в *мг/л/мин* и среднее значение *I*: личинки *Melanoplus femur-rubrum* (DeG) **I** — 13,16; 73,6; **II** — 21,2, 67,3; **III** — 5,91, 51,9; **IV** — 5,83, 51,1; **V** — 6,77, 47,2; **VI** — 0,562, 36,3; **VII** —

0,74, 35,1; **VIII** — 1,325, 26,0; **IX** — 0,958, 22,3; **X** — 0,5, 16,3; **XI** — 0,69, 3,5; **XII** — 1,499, 1,9; *Thyanta custator* **IV** — 4,53, 38,3;; **I** — 10,21, 35,4; **VIII** — 1,208, 33,1; **III** — 6,64, 25,5; **V** — 6,11, 22,9; **X** — 0,562, 20,0; **VII** — 0,583, 11,5; **IX** — 1,208, 4,5; **XII** — 0,50, — 2,1; **XI** — 1,50, — 7,1; *Heliothis zea* — 1—13,11, 63,3; **V** — 3,54, 52,6; **IV** — 8,94, 40,0; **III** — 6,25, 34,8; **IX** — 0,50, 11,1; **X** — 1,188, —5,5. Ю. Фадеев

61089. Резервы производства ДДТ. Файнштейн С. Я., Хим. пром-сть, 1956, № 1, 10—13

Подведены итоги интенсификации произ-ва ДДТ, а также описаны научно-исследовательские работы, проведенные по интенсификации произ-ва, снижению расходов и улучшению качества продукции. В. Кузнецова

61090. Метаболизм радиоактивного ДДТ тараканами и гусеницами кукурузного мотылька. Линдквист, Дам (Metabolism of radioactive DDT by the Madeira roach and European corn borer. Lindquist Donald A., Dahm Paul A.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 5, 579—584 (англ.)

Метаболизм меченного C^{14} ДДТ изучен на тараканах *Leucophaea maderae* (F.) и гусениц 5-го возраста кукурузного мотылька *Pyrausta nubilalis* (Hbn,). Продукты метаболизма ДДТ в экскрементах насекомых разделяли с помощью бумажной хроматографии (неподвижный р-ритель — вазелин, подвижный — смесь 75% C_2H_5OH (95%), 20% воды и 5% водн. NH_3). Значения R_f для ДДТ и ДДЕ равны соответственно 0,58 и 0,48, а трех неидентифицированных металобитов, А, В и С соответственно 0,298, 0,798 и 0,889. Примерно 33% нанесенного поверхностно на тараканов ДДТ поглощалось за первые 24 часа, а в дальнейшем скорость поглощения уменьшилась. В период между 6 и 36 сутками после обработки ∼ 50% нанесенного ДДТ задерживалось внутри тканей. Предложена схема метаболизма ДДТ в теле тараканов. Из всего кол-ва поглощенного ДДТ выводится неизмененного ДДТ 12%, А 1%, С 69%. 9% ДДТ превращается в ДДЕ, из которых 2% выводится неизмененным и 7% в виде В. Судьба оставшихся 9% ДДТ не определена. Основным продуктом метаболизма ДДТ в тараканах является С. Гусеницы мотылька обладали устойчивостью к ДДТ и переводили значительную часть его в ДДЕ. Других метаболитов, кроме ДДЕ, не обнаружено. Ю. Фадеев

61091. Борьба с *Tetranychus hicoriae* McG. на орехах пекан. Кинг, Росберг (Control of *Tetranychus hicoriae* McG. on pecans. King D. R., Rosberg David W.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 3, 404—405 (англ.)

Применение некоторых инсектицидов и фунгицидов вызывает увеличение популяции клещей на ореховых деревьях. Хорошим средством борьбы с *Tetranychus hicoriae* McG. является комбинированный препарат ДДТ + S (7,3 *г/л* воды) или препарат цинеб (2,4 *г/л* воды). Л. Вольфсон

61092. Действие температуры на токсичность инсектицидов. Гофман (What effect does temperature have on insecticide toxicity? Hoffman Robert A.), Pest Control, 1956, **24**, № 10, 12, 16, 80, 82 (англ.)

Фумиганты (хлорпикрин, CS_2, CCl_4) при увеличении т-ры от 10 до 35° действуют на насекомых сильнее. Однако при падении т-ры < 10° Cs_2 становится против проволочников более эффективным. Это действие является следствием снижения метаболизма насекомых и низких конц-ий фумиганта. Смертность насекомых от мышьяковых ядов повышается с повышением т-ры. Более высокая смертность насекомых от ДДТ при понижении т-ры доказана в опытах на комнатных мухах, комарах, зерновых жуках, постельных клопах и тараканах. В опытах на личинках комаров установлено, что малые дозы ДДТ более эффективны при низких т-рах, чем при высоких (такое взаимоотношение названо отрицательным температурным коэфф. (ОТК)); однако при увеличенных дозах бо́льшая смертность получена при более высоких т-рах. При введении ДДТ в личинку, минуя кутикулу (путем инъекции), независимо от величины дозы получали положительный температурный коэфф. Полагают, что ОТК является следствием того, что при низких т-рах кутикула насекомых концентрирует в себе большие кол-ва ДДТ. Кроме ДДТ ОТК имеют метоксихлор и ТДЭ; токсафен, гептахлор, хлордан, альдрин, дильдрин и паратион при 35° к комнатным мухам более токсичны, чем при 21°; токсичность малатиона возрастает с повышением т-ры; данные для линдана противоречивы. Предполагают, что при низких т-рах кутикулярные липиды задерживают прохождение ДДТ к местам действия. По другой гипотезе влияния т-ры объясняют специфич. чувствительностью к ДДТ некоторых физиологич. систем. Механизм действия фосфорорганич. инсектицидов, в этом отношении, связан с угнетением холинэстеразы. Если т-ра в течение применения инсектицидов определяет прямую токсичность или степень абсорбции, то т-ра после обработки определяет степень выздоровления насекомых. ДДТ, фумиганты и неорганич. инсектициды при понижении т-ры в период после обработки бывают обычно более эффективными. Е. Гранин

61093. Возможность обработки сырья для винокурения средствами борьбы с сельскохозяйственными вредителями. Деккенброк (Können Brennereirohstoffe unbedenklich mit Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelt werden? Deckenbrock Walter), Alkohol-Ind., 1956, **69**, № 14, 363—364 (нем.)

Применение препаратов ДДТ и линдана для уничтожения хлебного жука в запасах сырья для винокурения не представляет опасности для здоровья при условии правильного их применения в рекомендованных дозах и тщательной очистки спирта. М. Фишбейн

61094. Борьба с саранчой. Даттон (Grasshopper control Dutton James R.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 3, 32—33 (англ.)

Авиаопрыскивание 1,5%-ным р-ром альдрина в дизельном топливе (4,2 *л/га*) почти полностью уничтожает саранчу и резко экономит затраты труда по сравнению с методом приманок. Ю. Фадеев

61095. Химические средства, воздействующие на предимагиальные стадии комнатной мухи. VI. Дальнейшие опыты с высокохлорированными алифатическими и алициклическими соединениями. Левинсон (Chemicals affecting the preimaginal stages of the housefly. VI. Further tests with highly chlorinated aliphatic and alicyclic compounds. Levinson Zwi H.), Riv. parassitol., 1956, **17**, № 1, 51—57 (англ.; рез. итал.)

На личинках *Musca vicina* (Macq.) изучено токсич. действие следующих соединений: пентахлорбутадиена (**I**), гексахлорбутадиена (**II**), гексахлорбутана (**III**), октахлорциклопентена (**IV**), октахлорпентадиена (**V**) нонахлорпентена (**VI**), гексахлорциклопентенона (**VII**), 1,1,2,5,6,6-гексахлоргексатриена-1,3,5 (**VIII**), α-перхлоргексатриена.1,3,5 (**IX**), β-перхлоргексатриена-1,3,5 (**X**), перхлорметиленциклопентена (**XI**), декахлоргексадиена-1,5 (**XII**) и декахлорбутана (**XIII**). При добавлении к среде, где развиваются личинки, **II** вызывает 100%-ную смертность в дозе (в *мг/кг*): **100 XIII** 500, а **I** и**VII** только при 1000; **III**, **V**, **VI**, **IV** малотоксичны. Соединения с C_6 неактивны. Сопоставление токсичностей **II** с **III** и **V** с **IV** приводит к выводу, что активность усиливается за счет присутствия С=С-связей. Кроме того, токсичность в-в (при добавлении в среду обитания личинок) находится в соответствии с летучестью, которая имеет среди них сле-

дующий порядок I > II > VII > V > IV > IX > III > > X > VI > VIII > XI > XII. Однако, когда личинок выдерживали в парах, VII действовал быстрее, чем II или I. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 34958.
Е. Гранин

61096. Достижения в борьбе с аргентинским муравьем *Iridomyrmex humilis*. Часть II. Кушанна (Evoluzione dei sistemi e dei mezzi per la lotta contro la formica argentina *(Iridomyrmex humilis* Mayr). Parte II. Cuscianna Nicolò), Ann. sperim. agrar., 1956, **10**, № 4, XXXIII—LXIII (итал.; рез. англ.)

Опыты применения хлорорганич. инсектицидов (ХИ) против *I. humilis* показали оптимальный эффект при двукратном применении (с месячным интервалом) 0,4—0,5%-ных эмульсий 74%-ного хлордана (I); для 50%-ного препарата I конц-ия эмульсии была повышена до 0,6%. Тот же эффект получен с двукратным применением 0,4%-ной эмульсии 25%-ного дильдрина (II). Для 0,8%-ной эмульсии II, 0,4%-ной эмульсии 50%-ного альдрина и 0,6%-ной эмульсии 25%-ного гептахлора достаточно однократного применения. Эмульсии ДДТ дали хорошие, но не оптимальные результаты. Наилучшее время применения ХИ — период размножения колоний муравьев. ХИ в виде дустов оказались мало эффективными. Часть I см. РЖХим, 1957, 38260.
К. Герцфельд

61097. Борьба с долгоносиками на зерновых культурах в Южной Каролине. Керк (Control of billbugs on corn in South Carolina. Kirk Vernon M.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 2, 233—236 (англ.)

Для борьбы с *Calendra maidis* (Chitt.) и *C. callosa* Oliv. испытаны путем внесения в почву альдрин (I), хлордан, дильдрин и гептахлор (II). В лабор., мелкоделяночных и полевых испытаниях I в дозе 2,24 *кг/га* вызвал полную гибель долгоносиков. II в мелкоделяночных испытаниях по эффективности близок к I.
В. Кузнецова

61098. Пятнистая люцерновая тля. Харжер (Spotted alfalfa aphid. Harper R. W.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 6, 44—45, 133 (англ.)

В борьбе с пятнистой люцерновой тлей, *Therioaphis maculata*, рекомендуют препараты: паратион (I) 140—210 *г/га* при наземной обработке и 210—280 *г/га* при авиаобработке; малатион (II) 560—700 *г/га* при наземной и 840 *г/га* при авиаобработке; систокс (III) 140—280 *г/га*. Дусты менее эффективны. Допустимые нормы содержания остатков I, II и III соответственно равны в *мг/кг* 1, 8 и 0. Предельные сроки обработки до снятия урожая (дни): II 7, I 14 и III 21. Обнадеживающие результаты получены при обработке семян новыми системными препаратами. В настоящее время наиболее удовлетворительные результаты в борьбе с тлями на молодых растениях люцерны дает I.
Ю. Фадеев

61099. Поведение системных инсектицидов в растениях: результаты, полученные на шрадане и деметоне, меченных P^{32}. Томас (The behaviour of systemic insecticides in plants: a survey of results obtained with P^{32}-labelled schradan and demeton-S. Thomas W. D. E.), J. Sci. Food and Agric., 1956, 7, № 9, 565—573 (англ.)

Меченные P^{32} шрадан (I) и деметон-S (II) испытывали в теплице на 4 видах растений. При обработке растения I происходит поглощение и испарение; скорость поглощения зависит от вида растения. При обработке II наблюдаются испарение, превращение в менее летучее токсич. производное и поглощение. II исчезает с поверхности листьев за несколько часов. Образующиеся продукты превращения поглощаются медленнее. I и II передвигаются в растении по направлению к верхушке: I в кол-ве, достаточном, а II — не достаточном для отравления насекомых. I обнаружен в нектаре цветов, II не обнаружен, но обнаружены продукты его распада.
К. Швецова-Шиловская

61100. Химическое строение и инсектицидная активность некоторых системных инсектицидов. Джохансен (Chemical structure and insecticidal activity of number of systemic insecticides. Johansen Carl), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 5, 645—652 (англ.)

С целью изучения зависимости токсичности от строения испытан ряд эфиров тиофосфорной к-ты с общей ф-лой $(C_2H_5O)_2P(S)R$ и производных ТЭПП, у которых часть этоксигрупп замещена на группу — $N(CH_3)_2$. Испытания проводили на *Macrosiphum sanborni* (Gill.). В-ва брали в виде 32,1%-ных эмульсий с эмульгатором тиозоль (эфиры полиэтиленгликоля). При испытаниях на контактную активность 1 *см*^{2} поверхности опрыскивали 0,6 *мг* смеси; при определении системной активности применяли аппаратуру, исключающую влияние испаривающегося инсектицида. Препараты вносили в почву. В качестве стандарта в обоих случаях взята 32,1-ная эмульсия диметона. Ниже даны R, LD_{50} в % технич. препарата для контактной активности и LD_{50} в *г* технич. в-ва на 1 м^2, торговое или условное название препаратов приведено в скобках: O—$C_2H_4SCH_3$, 0,007, 0,02 (21/83); $SeC_2H_4SC_2H_5$, 0,002, 0,014 (20/58); $SeC_2H_4SCH_3$, 0,003, 0,0048 (20/86); $OC_3H_6SC_2H_5$, 0,020, 1,47 (21/125); $OCH_2(CH_3)CH_2SC_2H_5$, 0,009, 0,11 (E-1486); $OC_4H_8SC_2H_5$, 0,012, 0,51 (E-1484); $OC_2H_4SC_4H_9$, 0,015, 0,31 (E-1492); $OC_2H_4SC_6H_{13}$, 0,021, 0,51 (E-1495); $OC_2H_4SCH_2C(O)OC_2H_5$, 0,214, 9,5 (E-1531); $OC_2H_4SC_2H_5$, 0,006, 0,03 (E-1059, диметон). Производные R^I, $R^{II}P(O)—O—P(O)R^{III}R^{IV}$, порядок цифр тот же: $R^I=R^{II}=R^{III}=R^{IV}=OC_2H_5$, 0,007, 38,74 (ТЭПП); $R^I=N(CH_3)_2$, $R^{II}=R^{III}=R^{IV}=OC_2H_5$, 0,025, 0,10 (M 2/34); $R^I=R^{II}=N(CH_3)_2$, $R^{III}=R^{IV}=OC_2H_5$, 0,058, 0,18 (15/8B); $R^I={}^{III}R$ $N(CH_3)_2$, $R^{II}=R^{IV}=OC_2H_5$, 0,090, 0,30 (15/8); $R^I=R^{II}=R^{III}=N(CH_3)_2$, $R^{IV}=OC_2H_5$, 0,302, 0,46 (M 2/35); $R^I=R^{II}=R^{III}=R^{IV}=N(CH_3)_2$, 0,550, 0,62 (шрадан, 13/163). Слишком большая скорость гидролиза ТЭПП, М 2/34 и 15/8 В ограничивает их практич. применение, как системных инсектицидов. В ряду эфиров тиофосфорных к-т соединения с группой P—Se—C более эффективны как контактные и системные яды, чем с группой P—O—C.
К. Швецова-Шиловская

61101. Опыт применения октаметила и меркаптофоса против клещиков на цитрусовых культурах. Митрофанов П. И. Защита раст. от вредит. и болезней, 1956, № 5, 58

Опрыскивание насаждений цитрусовых 0,2%-ным р-ром октаметила (I) обесцвечивает защитный эффект против красного цитрусового клеща в течение 3 месяцев, серебристого цитрусового клеща — до 30 дней; при обработке плодовых культур токсичность для тлей и медяницы сохраняется 25—30 дней. Опрыскивание I только 1/3 кроны обеспечивает интоксикацию всего растения. Применение I с бордосской жидкостью и эмульсиями нефтяных масел не снижает эффективности обработки. Применению меркаптофоса, дающего также высокий эффект против ряда сосущих насекомых и клещей, препятствует его высокая токсичность для полезных насекомых и слабая способность проникать в неопрыснутую часть кроны.
Л. Бочарова

61102. Борьба с мухами на молочных и мясных фермах в Южной Каролине. Гудуин, Грессетт (Residual house fly control in dairy and beef barns in South Carolina. Goodwin Wm. J., Gressette F. R., Jr), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 5, 622—624 (англ.)

Опрыскивание, сплошное или частичное, помещений

15 Заказ 2049

молочных и мясных ферм препаратами (в %): хлортион 2,4—9,7 (I), малатион 1,38, диазинон 2,4—9,7, O-(2-хлор-4-нитрофенил)-O,O-диметилтиофосфат 1—9,7, марлин 133 и Байер 21/199 4,84 обеспечивает удовлетворительную защиту от мух в течение 4 недель и более. Длительность защитного действия опрыскиваний на мясных фермах меньше почти в 2 раза, чем на молочных. Лучшие результаты в помещениях мясных ферм показал I 9,68%. Частичное опрыскивание равно по эффективности сплошному. Ю. Фадеев

61103. Судьба малатиона, меченного P^{32}, при опрыскивании телят. Марч, Меткаф, Фукуто, Гантер (Fate of P^{32}-labeled malathion sprayed on Jersey heifer calves. March R. B., Metcalf R. L., Fukuto T. R., Gunther F. A.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 5, 679—682 (англ.)

Изучена судьба малатиона, меченного P^{32} (I), и его метаболитов в телятах после двух обработок, с промежутками между обработками в 2 недели. На животное весом 91 *кг* израсходовано 0,473 *л* 0,5%-ной водн. эмульсии I. I быстро поглощался и выводился с мочой в основном (на 96—99%) в виде водорастворимых продуктов распада. Кол-во выводимых продуктов было максим. в течение первых 24 час., а затем постепенно снижалось. Через 1 и 2 недели после второй обработки телята были забиты и определено содержание I в 10 образцах мяса, языках, спинном мозге, щитовидной и панкреатич. железах, печени, почках, сердце, рубце, костях, костном мозге и коже. Во всех органах, кроме кожи, обнаружены лишь продукты распада I. В коже ~2,7% остатков было растворимо в хлороформе. Общее кол-во радиоактивных продуктов в мясе 0,05—0,15 *мг/кг*. Большее кол-во в щитовидной и панкреатич. железах, печени и в костях 0,2—2 *мг/кг*, наибольшее кол-во 3—18 *мг/кг* — в коже. См. также РЖХимБх, 1957, 14510. Ю. Фадеев

61104. Влияние пиперонилбутоксида на антихолинэстеразную активность некоторых фосфорорганических инсектицидов на холинэстеразы комнатной мухи и очищенных бычьих эритроцитов. Рай, Рон (Effects of piperonyl butoxide on the anticholinesterase activities of some ogranic phosphorus insecticides on house fly and purified bovine erythrocyte cholinesterases. Rai Lallan, Roan C. C.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 5, 591—595 (англ.)

Изучено влияние пиперонилбутоксида (I) на антихолинэстеразную активность малатиона (II), диазинона (III) и Байер L 13/59 (IV). В качестве субстратов использовали холинэстеразу (ХЭ) из устойчивых и восприимчивых к ДДТ мух (МХЭ) и из очищ. бычьих эритроцитов (БХЭ). При комбинации II с I отмечено значительное снижение антихолинэстеразной активности in vitro в сравнении с одним II. Это понижение более выражено на БХЭ, чем на МХЭ. С повышением доз I угнетение БХЭ снижалось. In vivo через 6 час. после поверхностного нанесения на мух р-ра I в ацетоне имеет место защитное действие I против угнетения МХЭ II. Через 16 час. защитного эффекта не отмечено. III и IV в комбинации с I, напротив, проявили синергетич. токсич. эффект при поверхностной обработке мух. Снижения подавления ХЭ in vitro при добавке I к III и IV не отмечено. Такая резкая разница в воздействии I на различные фосфорорганич. инсектициды предполагает различия в механизме их действия. Ю. Фадеев

61105. Эффективность циклетрина с различными синергистами против платяных вшей. Берден, Кол (Effectiveness of cyclethrin with various synergists against body lice. Burden G. S., Cole M. M.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 5, 643—645 (англ.)

15 соединений испытаны как синергисты для циклетрина (I) на *Pediculus humanus* L. Испытание проводили в стакане (пропитывали кусочек ткани р-ром инсектицида в ацетоне и подсаживали на него вшей обоего пола) или изучали действие на вшей порошка пирофилита, пропитанного инсектицидом. В первом случае лучшими синергистами оказались α-аллилпиперониловый, α-пропилпиперониловый, 4-(3,4-метилендиоксифенил)- *втор*-бутиловый и α-изопропилпипeрониловый эфир хризантемовой к-ты и α-аллилпипeрониловый эфир фенхелиевой к-ты. Смесь I с любым из изученных синергистов уступает по токсичности смеси пиретрума (II) с сульфоксидом (III), но в некоторых случаях токсичнее смеси аллетрина (IV) с III. Во втором случае I дает несколько замедленный нокдаун-эффект, чем III или смесь IV и III. α-Изопропилпиперониловый эфир уксусной к-ты, 1,2-метилендиокси-4-[2-(октилсульфонил)-пропил]-бензол, α-циклогексилпиперониловый, α-(3-фенилпропил)-пипeрониловый и 6-пропилпиперониловый эфир хризантемовой к-ты, амид N-изобутилундеценовой к-ты (JN 930), пиперонилбутоксид, пропил изоме и сульфоксид оказались малоэффективными синергистами для I. К. Швецова-Шиловская

61106. Подавление развития комнатной мухи соединениями, содержащими 3,4-метилендиоксифенильный радикал. Митлин (Inhibition of development in the house fly by 3,4-methylenedioxyphenyl compounds. Mitlin Norman), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 5, 683—684 (англ.)

Для определения подавления соединениями, содержащими 3,4-метилендиоксифенильную группу (R), развития мух (М) ряд соединений вводили в питательную среду для М. Испытаны: 1-R-бутанол (I), 4-R-3-бутен-2-он, N,N-дибутилпипeрониламин, изосафрол (II), 3,4-метилендиоксибензильный аналог аллетрина, 1-R-4-фенил-1-бутанол, пиперониловая к-та, сезамолин, сульфон (III), 2-бутоксиэтил-, 2-метоксиэтил- и бутил-R-ацеталь ацетальдегида, 5-бутил-5-этил-2-R-*м*-диоксан, дигидросафрол, R-эфир бутилкарбаминовой к-ты, пиперониловый спирт, 2-этил-гексил-R-эфир, сульфоксид. Испытания проводили по методу Митлина (РЖХимБх, 1955, 11673), который точнее метода Пиит-Грейди, на устойчивых (160 генераций, устойчивых к ДДТ) и неустойчивых М. Все соединения токсичны. I, II и III в конц-ии 0,0625% полностью убивают куколок устойчивых и неустойчивых поколений М. Для неустойчивых М средняя эффективная доза III и II равна соответственно 0,010 и 0,017%, а для устойчивых М 0,010 и 0,015%. Не установлено, является ли R-группа токсофорной. Между синергетич. активностью и прямой токсичностью не существует зависимости: хорошие синергисты не всегда токсичны для М. К. Швецова-Шиловская

61107. Сравнение синергетического действия синтетических 3,4-метилендиоксифеноксисоединений для пиретрума и аллетрина при опрыскивании мух. Герсдорф, Пикетт, Бероза (Comparative synergistic effects of synthetic 3,4-methylenedioxyphenoxy compounds in pyrethrum and allethrin fly sprays. Gersdorff W. A., Piquett P. G., Beroza Morton), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 10, 858—862 (англ.)

Испытано синергетич. действие 63 синтетич. 3,4-метилендиоксифеноксипроизводных. Испытания проводились по методу вращающегося стола. В-ва испытывали на *Musca domestica* L. в соотношении 1 ч. пиретрума (I) или аллетрина (II) на 10 ч. синергиста. Определялся нокдаун-эффект через 25 мин. и смертность через 1 день. Эфиры карбоновой и карбаминовой к-т не обладают синергетич. действием. Простые эфиры, ацетали и сложные эфиры ароматич. сульфоновых к-т оказались сильными синергистами. Из них следующие 18 соединений увеличивают токсич-

ность I в 6 раз и II в 3 раза по сравнению с чистыми в-вами и равны по эффективности лучшим продажным синергистам — сульфоксиду, сульфону, пиперонилбутоксиду, пропилизому и пиперонилциклонену (дается название, где R-3,4-метилендиоксифенил; RO — 3,4-метилендиоксифенокси, токсичность в смеси с синергистом по отношению к чистому инсектициду для I и II); этил-R-ацеталь ацетальдегида, 6, ≥ 3,5; простой R, циклопентиловый эфир, 6, 3; R эфир *n*-толуолсульфокислоты, 6, ≥3,5; 2-хлорэтил-R-ацетальацетальдегида, 7,3; R эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты, 8, ≥3,5; этил-R-ацеталь 2-(2-*n*-бутоксиэтокси) ацетальдегида, ≥9,≥ 3,5; 2-*n*-бутоксиэтил-R-ацеталь ≥9, ≥3,5; 2-(2-этоксиэтокси) этил-R-ацеталь, ≥9, ≥ 3,5; 2-метоксиэтил-R-ацеталь, ≥9, ≥3,5, R-эфир бензосульфокислоты ≥9,≥3,5; 2-(RO)-*n*-диоксан ≥9,≥3,5; простой эфир этил-R-2-(2-*n*-бутоксиэтокси) ≥9, ≥3,5; 2-*n*-бутоксиэтил-R ≥9,≥ 3,5; 2-(2-хлорэтокси) этил =R, ≥9,≥ 3,5; циклогексил =R ≥9, ≥3,5; 2-циклогексилэтил-R, ≥9, ≥3, 2-(2-этоксиэтокси)-этил R≥9,≥ 3,5; тетрагидро-2-этокси-5-RO-фуран,≥9,≥ 3,5. К. Швецова-Шиловская

61108. 100%-ный препарат риании в борьбе со сверлильщиком, поражающим сахарный тростник. Старр (Ryania 100% for control of sugarcane borers. Starr Donald F.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 5, 48—49, 51, 127 (англ.)

В борьбе со сверлильщиком *Diatraea saccharalis* (F), повреждающим сахарный тростник, опыливание 100%-ным дустом риании (5,6—7,84 *кг/га*) дает прибавку урожая сахара до 209 *кг/га*; при опыливании 40%-ным дустом (11,2—15,68 *кг/га*) прибавка до 318 *кг/га*. Ю. Фадеев

61109. Применение поливинилпирролидонйодида в сельском хозяйстве.— (Polyvinylpyrrolidone-iodine shows promise as agricultural chem.—), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 1, 61—62 (англ.)

Поливинилпирролидонйодид (I) является инсектицидом, фунгицидом, нематоцидом и почвенным пестицидом, хорошо растворяется в воде, обладает низким давлением паров, в конц-иях до 20% не токсичен для теплокровных животных, человека и не фитоциден для большинства растений. Смеси **I** с гербицидами не вызывают обесцвечивания растений, как это происходит иногда при применении одних гербицидов. I в виде водн. р-ров и дустов можно применять для борьбы с *Aphelenchoides ritzemabosi*, корневой нематодой вида *Meloidogyne*, *Alternaria* sp., *Septoria chrysanthemi*, *Cylindrosporium chrysanthemi*, *Scutigerella immaculata*, *Panagrellus redivivus*, *Tenebrio molitor*, *Scutigerella immaculata*, *Meloidogyne*, *Tetranychus bimaculatus*, *Macrosiphum sanborni*, *Pythium*, *Rhizoctonia*, *Fusarium*, *Verticillium*. К. Швецова-Шиловская

61110. Влияние инсектицидного отравления на уровень цитохромоксидазы в американском таракане. Браун, Браун (The effects of insecticidal poisoning on the level of cytochrome oxidase in the American cockroach. Brown B. E., Brown A. W. A.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 5, 675—679 (англ.)

Р-ры ДДТ, метоксихлора (I), паратиона (II), малатиона (III), или β-бутокси-β-тиоциандиэтилового эфира (**IV**) в кукурузном масле вводили в смертельных дозах в брюшную полость таракана *Periplaneta americana* L. Активность цитохромоксидозы (ЦО) в бедренных мышцах определяли методом Шнейдера-Поттера (Schneider W. R., Potter V. R., J. Biol. Shem., 1943, **149**, 217—227) и через различные промежутки времени после инъекции. ДДТ **I, II** и **III** слабо снижали уровень ЦО и только в опыте с **IV** активность фермента уменьшалась через 24 часа значительно больше, чем это было у насекомых, убитых электрич. током. После смерти насекомых заметное уменьшение ЦО отмечено для **III** и **IV** (через 48 час. после инъекции). Полагают, что ДДТ не влияет на активность ЦО in vivo, а угнетение in vitro возникает как искусств. явление вследствие физ. процессов адсорбции гидрофобных коллоидных частиц ДДТ на гидрофильных тканевых ферментах. См. также РЖХим, 1955, 29442. Е. Гранин

61111. Борьба с тлями на табаке, культивируемом для сигарных оберток и дымовой сушки. Гатри, Рабб, Ван-Мидделем (Control of aphids on cigar-wrapper and flue-cured tobacco. Guthrie F. E., Rabb R. L., Van Middelem C. H.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 5, 602—606 (англ.)

Против персиковой зеленой тли *Myzus persicae* (Sulz.) на табаке испытаны дусты: 1%-ный паратион (I), 4- и 5%-ный малатион (II), 1- и 2%-ный эндрин (III), 10%-ный ТДЭ (IV); смеси дустов: I + IV (V), 2,5%-ный малатион + **IV** (**VI**), 1,5%-ный линдан + + **IV** (**VII**), 2,5%-ный метоцид + **IV** (**VIII**), 1%-ный **III** + 2,5%-ный хлортион (**IX**), 1%-ный **III** + 5%-ный **II** (**X**), 5%-ный диазинон + 2,5%-ный изодрин (**XI**); смачивающиеся порошки: 15%-ный паратион (**XII**) и 25%-ный малатион (**XIII**); концентраты эмульсий: 25%-ный ТДЭ (**XIV**) и 19,5%-ный эндрин (**XV**); опрыскивания (форма препарата неизвестна): эндрином (**XVI**), паратионом (**XVII**), малатионом (**XVIII**) и хлортионом (**XIX**) в дозах соответственно 0,4; 0,25; 1,0; 1,0 *кг/га* по действующему началу. 5%-ный **II, IX, X** и **XI** (соответственно в дозах 14,6; 21,8; 16,2 и 15,0 *кг/га* дуста) были также эффективны, как стандартное опыливание **V** (15,7—16,6 *кг/га*). Полагают, что на тлей в этих смесях действовал в основном фосфорорганич. препарат. 2%-ный **III** (19,7 *кг/га*) дал не вполне удовлетворительные результаты, а **IV** (19,8 *кг/га*) и **VII** (13,9 *кг/га*) были мало эффективны. **IV** и **XIV** (соответственно 3,92 и 0,785 *кг/га* — здесь и в дальнейшем дозы указаны по действующему началу) не дали хозяйственного результата, а **XV** и **XVI** были заметно эффективны в дозах не ниже 0,325 *кг/га*. **I**, 4%-ный **II**, **XII** и **XIII** (соответственно 0,336; 1,35; 0,168 и 0,84 *кг/га*) снижали численность тлей через 7 дней на 97—99%; аналогичные результаты получены при опрыскивании **XVII, XVIII** и **XIX**. Е. Гранин

61112. Борьба с вредителем клевера *Hylastinus obscurus* (Marsh.) в Виргинии. Вудсайд, Тернер (Control of the clover root borer in Virginia. Woodside A. M., Turner E. C., Jr), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 5, 640—643 (англ.)

Обработка клеверов в Виргинии препаратами ГХЦГ в дозе 1,12 *кг/га* (по γ-изомеру), в виде дустов, эмульсий и гранул дает высокую эффективность в борьбе с *Hylastinus obscurus* (Marsh.). Эффективны также дильдрин, альдрин, изодрин, эндрин и гектахлор (I) в дозе 1,12 *кг/га* и хлордан 5,56 *кг/га*. Метоксихлор, малатион и токсафен в дозировках соответственно 2,8; 5,56 и 5,56 *кг/га* неэффективны. ГХЦГ эффективен при обработках осенью, зимой и весной. I более эффективен при зимних обработках, чем при весенних и летних. Урожай с участков хорошо коррелировал со степенью эффективности обработки против вредителя. Ю. Фадеев

61113. Борьба с луковыми трипсами и их устойчивость к определенным хлорированным углеводородам. Ричардсон, Унн (Control of onion thrips and its tolerance to certain chlorinated hydrocarbons. Richardson Ben H., Wene George P.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 3, 333—335 (англ.)

Испытание ряда препаратов в двух районах Техаса в 1955 г. на *Thrips tabaci*, Lind. показало, что последние приобрели устойчивость к определенным хлорсодержащим инсектицидам, и для успешных результатов необходимо применять добавки фосфорорганич.

инсектицидов. Испытаны следующие препараты в виде дустов и порошков для опрыскивания: гептахлор (I), дильдрин (II), альдрин (III), эндрин (IV), токсафен (V), пертан (VI), хлортион, ГХЦГ, ДДТ, паратион (VII), малатион (VIII), метилпаратион, пиразоксон (IX), диазинон (X), геркулес АС 528. Эффективными оказались следующие комбинированные препараты для опрыскивания в (*кг/га*): а) на 87 *л* воды: ГХЦГ + ДДТ (0,34 + 0,56); II + VII (0,21 + 0,28); б) на 19 *л* воды: VIII + II (0,56 + 0,21); VIII + I (0,56 + 0,56); VIII + VI (0,5 + 1,12) и дусты в кол-ве 20 *кг/га*: 5% I + 1% VII. Установлено, что I, II, III, IV, V, IX и X не имеют практич. значения для борьбы с *Thrips tabaci*, Lind. Л. Вольфсон

61114. Оценка энтомологами Калифорнийского университета в Лос-Анжелосе результатов исследований по борьбе с подземными и повреждающими сухую древесину термитами. Эбелинг, Пенс (UCLA entomologists evaluate research data on dry-wood, subterranean termite control. Ebeling Walter, Pence Roy J.), Pest Control, 1956, **24**, № 10, 46, 50, 52, 54—58, 62, 64 (англ.)

Проведена почти полная регистрация вредителей, разрушающих строения и жилые помещения в США. Указано на использование электроники в обнаружении вредителей и ИК-радиации для их уничтожения. Из инсектицидов против западного подземного термита *Reticulitermes hesperus* испытаны пентахлорфенол (I), пентахлорфенолят Na (II), арсенит Na, малатион, паратион, линдан (III), диазинон, ДДТ, токсафен (IV), дильдрин (V), хлордан (VI) и гептахлор. Обработка почвы производилась 1%-ными эмульсиями препаратов или р-рами их в керосине в дозе 0,078 *л/м²*. Для восточного подземного термита *Reticulitermes flavipes* VI оказался токсичнее ДДТ через 5 лет после обработки ими почвы. Против термитов *Kalotermes minor* в сухой древесине испытаны I, III, IV, V, VI, Na_2SiF_6, криолит и ароклор 1248 при различных способах обработки бревен. Наиболее эффективен III. Пары CH_3Br уничтожали подземных термитов на глубине более 140 *см* при расходе токсиканта ~ 100 *г/м²*. А. Бочарова

61115. Защита безволокновой фасоли от картофельной листоблошки. Бретт, Брубейкер (Potato leafhopper control on snap beans. Brett Charles H., Brubaker Ross W.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 4, 571 (англ.)

Против *Empoasca fabae* (Harr.) на безволокновой фасоли испытаны пертан (I), метоксихлор (II), стробан (III), смесь I + II, малатион (IV), IV + II, ротенон (V). Наземное опыливание участков проводили 15 и 19 июля дустами состава (в %): I и II 5; III 20; смеси I + IV и II + IV 3; IV 4 и V 1 в дозе 28 *кг/га*. I, II и III несколько эффективнее смесей. IV и V мало активны. М. Галашина

61116. Опыты с оборудованием и материалами для опрыскивания люцерны против насекомых. Биселл, Дитман (Experiments on equipment and materials for spraying alfalfa for insects. Bissell T. L., Ditman L. P.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 5, 636—638 (англ.)

Для борьбы с гороховой тлей *Macrosiphum pisi* (Harr.) и долгоносиком *Hypera postica* (Gyll.) люцерну опрыскивали эмульсиями гептахлора (I), дильдрина (II), ГХЦГ и малатиона (III) в дозах соответственно 0,42; 0,28; 0,28 и 1,05 *кг/га* по действующему началу. ГХЦГ и в особенности III значительно снижали кол-во тлей, а I и II против них были не эффективны. Против долгоносика наиболее эффективен I, несколько уступал ему II, а ГХЦГ и III дали слабые результаты. ГХЦГ эффективен против луговой слюнявицы *Philaenus leucophthalmus* (L.). Используя I и ГХЦГ против указанных выше насекомых, испытаны различные типы оборудования для опрыскивания. Е. Гранин

61117. Гермицидные препараты на основе поверхностноактивных веществ, их природа и механизм действия. Мур, Хардуик (Germicides based on surface-active agents their nature and mechanism of action. Moore C. D., Hardwick R. B.), Manufact. Chemist, 1956, **27**, № 8, 305—309 (англ.)

Обсуждается классификация поверхностноактивных в-в, которые применяются и как активные реагенты, и как разбавители других препаратов. Обращается внимание на то, что при большом разнообразии новых синтетич. поверхностноактивных в-в недостаточно умелое использование их может в некоторых случаях привести к полной потере гермицидных свойств препарата. Л. Вольфсон

61118. Новый способ обработки растений ядохимикатами. Ваниев А. Д., Дунский В. Ф., Защита раст. от вредит. и болезней, 1956, № 5, 38—40

В полевых условиях изучен новый метод тонкодисперсного опрыскивания при помощи установки ЭАУ-1 конц. масляными р-рами эмульсий или суспензий инсектицидов мощной струей воздуха, нагнетаемой через насадку Вентури компрессором в атмосферу. И. Мильштейн

61119. Изучение способа взятия проб для определения остатков инсектицида на капусте и сельдерее. Ван-Мидделем, Вильсон, Хансон (Sampling studies related to insecticide residues on cabbage and celery. Van Middelem C. H., Wilson J. W., Hanson W. D.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 5, 612—615 (англ.)

Определены источники и величина ошибок определения остатков паратиона (I) на капусте (К) и сельдерее (С). Каждая культура в опыте занимала по 14 4-рядных участков длиной 19,8 *м*. С каждого участка брали по 3 пробы, по 10 растений в каждой пробе. Из 1-й пробы бралась 1 средняя подпроба (1 *кг*) для экстракции, из 2 других проб — по 2 подпробы. Последние нарезали и экстрагировали 1 *л* гексана. Анализ I проводили в 300 *мл* экстракта. Разница в результатах определения содержания I варьировала, в процентах от общей ошибки, от участка к участку для К и С соответственно на 17,7 и 36,0; от пробы к пробе 31,9 и 34,3, между отдельными определениями 45,0 и 24,3%. Более 60% ошибки определения связано с процессом восстановления I. Распределение затрат на одно определение следующее (в %): обработка участков 60, взятие проб 8, нарезка и экстракция 15, определение 17. На основании этих данных предложено увеличить число проб с участка (3 для С и 4 для К) и число определений в каждом экстракте (2 для С и 3 для К). Смешение, нарезку и экстракцию листьев для каждой пробы достаточно проводить 1 раз, поскольку эти операции меньше всего влияют на величину ошибки. Определение I проводили по методу, описанному ранее (Gunther F. A., Blinn R. C., Advances in Chem. Series, 1950, 1, 72—87). Ю. Фадеев

61120. Фосфорорганические инсектициды. I. Метод и проблемы определения активности. Янок, Лишка (Organické fosforové insekticida. Janok J., Líška St.), Pracovní lékar., 1955, **7**, № 5, 273—276 (словацк.; рез. русск., англ.)

При сравнении манометрич., колориметрич. и электрометрич. методик определения активности холинэстеразы в крови на 35 пробах плазмы и 32 пробах эритроцитов установлено, что при применении точной и чувствительной аппаратуры получаются сходящиеся результаты. При работе на обычных pH-метрах с сурьмяным электродом ошибка измерения достигает 5—6%. Для обычного исследования бо-

лее всего пригодна электрометрич. методика. Обсуждается вопрос о подавлении холинэстеразы при отравлении паратионом и о применимости метода определения активности холинэстеразы для определения хронич. отравления парами паратиона.

К. Швецова-Шиловская

61121. **Возможность отравления людей при авиаобработке населенных пунктов малатионом. Каплан, Калвер, Тилен** (Human exposures in populated areas during airplane application of malathion. Caplan Paul E., Culver Dwight, Thielen William C.), Arch. Industr. Health, 1956, **14**, № 4, 326—332 (англ.)

Определение кол-ва малатиона (I) в зданиях (воздух и поверхности пола, потолки и стены), на открытой местности (воздух и горизонтальная поверхность), и на поверхности тела человека (голова, шея, плечи, предплечья, бедра и рука) показало, что авиаобработка I (0,515 *кг/га*) населенных пунктов безопасна для населения. Кол-во I, измеренное на открытой местности в закрытом помещении, в пересчете на LD_{50} равнялось соответственно при вдыхании 0,016 и 0,00034 *мг/кг* и при попадании на кожу 0,0051 и 0,014 *мг/кг*.

А. Седых

61122. **Фунгицидные свойства продуктов перегонки каменноугольной смолы. I. Исследования фунгицидной активности компонентов каменноугольного дистиллата. Колс, Берд. 2. Усовершенствование метода анализов фунгицидов из каменноугольной смолы и сопоставление результатов анализа компонентов с их действием в полевых условиях. Колс, Мартин, Берд** (The fungicidal properties of coal tar distillates: I. Investigation of the fungicidal efficiencies of components of coal tar distillates. Coles G. V., Byrde R. J. W. 2. Development of a method for coal tar fungicide analysis and a comparison between the chemical analysis of proprietary materials and their biological performance in the field. Coles G. V., Martin J. T., Byrde R. J. W.), J. Rubber Res. Inst. Malaya, 1956, **14**, № 299, 459—471; 472—481 (англ.)

I. Изучено фунгицидное действие различных фракций дистиллата каменноугольной смолы на грибок *Ceratostomella fimbriata*, поражающий каучуконосы в Малайе. Наиболее эффективна высококипящая кислотная фракция (т-ра ⩾ 220°) в виде 5%-ной водн. эмульсии. Активность препарата зависит от т-ры кипения фракции и сорта смолы. Результаты лабор. и полевых опытов хорошо согласуются между собой.

II. Рекомендуется усовершенствованный метод анализа, позволяющий в отличие от стандартного метода количественно определять в испытуемом образце воду, твердый остаток и фенолы отдельно от других к-т. Воду из навески удаляют перегонкой C_6H_6 в приборе Дина и Старка (холодильник обогревают паром). При этом из масляного р-ра выделяют твердые эмульгаторы и стабилизаторы эмульсий; отделение последних проводят в спец. приборе экстракцией масла C_6H_6. Из масляного р-ра 5-кратной экстракцией 5%-ным р-ром HCl выделяют основания и 8-кратной 5%-ным р-ром NaOH (к-та). Фенолы выделяют из щел. р-ра пропусканием CO_2. Указывается, что при стандартном методе анализа получаются завышенные цифры по содержанию нейтр. масел. Приведены анализы 10 образцов. Биологич. испытаниями установлено, что наиболее эффективными компонентами являются фенолы; менее активны основания. Нейтр. масла малоэффективны. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 48559.

М. Галашина

61123. **Аллиловый спирт как почвенный фунгицид. Оверман, Берджис** (Allyl alcohol as a soil fungicide. Overman Amegda J., Burgis D. S.), Phytopathology, 1956, **46**, № 10, 532—535 (англ.)

Почвенный гриб *Trichoderma* sp. является антагонистом паразитич. грибков *Rizoctonia solani* Kühn и видов *Pythium*, вызывающих «черную ножку» всходов томатов и других растений. При обработке почвы аллиловым спиртом (I) в дозе 235 *л/га* в ней развивается преимущественно *Trichoderma* sp., а паразитич. грибки гибнут, в результате чего снижается выпадение всходов растений. Действие I продолжалось в течение 5 вегетационных периодов. В дозе 470 *л/га* I уничтожает паразитич. грибки, но одновременно снижает активность *Trichoderma*.

Ю. Фадеев

61124. **Органические фунгициды в борьбе с *oidium* виноградной лозы по данным испытаний 1955 г. Бубаль, Вернь, Лелакис** (Essais de fongicides organiques dans la lutte contre l'oidium de la vigne effectués en 1955. Boubals D., Vergnes A., Lelakis P.), Progr. agric. et vitic., 1956, **145**, № 16—17, 216—222 (франц.)

Все фунгициды, испытанные против *oidium*, уступают по силе защитного действия препаратам S. Некоторый эффект получен от применения каратана. Действие на *oidium* 2%-ной бордосской смеси, 0,6%-ного цинеба и 0,25%-ного каптана равноценно. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 65614.

К. Герцфельд

61125. **Синтетические органические фунгициды. Доге** (Les fongicides de synthèse et la conservation des fruits. Dauguet M. P.), Arboricult. fruit., 1956, № 28, 16—17 (франц.)

Опрыскивания (7-кратные) плодовых деревьев 0,1%-ным р-ром каптана понизили потери плодов от грибных заболеваний от 60,9 до 15,3% при хранении в течение 5,5 месяцев и до 0,6%, если перед сбором было проведено дополнительное опрыскивание.

К. Герцфельд

61126. **Изучение борьбы с клядоспориозом огурцов и с персиковой корневой нематодой. Миллер** (Studies on control of cucumber scab and peach root knot. Miller Paul R.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 10, 72—73, 127 (англ.)

Химиотерапевтич. эффект препаратов каптан (I), цинеб (II) и стрептомицин (III) изучен на огурцах, пораженных клядоспориозом *Cladosporium cucumerinum* путем опрыскивания растений с последующим искусств. заражением листьев нового прироста. Конц-ии I, II и III были равны соответственно 1250, 1625 и 200 *мг/л*. Изучены как чистые препараты, так и с добавкой глицерина (Г) — 10,0 *г/л*. Активность препаратов в убывающем порядке: I + Г < II + Г, < I < II < III + Г. III и Г в отдельности неэффективны. В борьбе с персиковой корневой нематодой, *Meloidogyne* sp. хорошие результаты показал препарат немагон (1,2-дибром-3-хлорпропан) при внесении в почву. Оптимальные дозы препарата 47—75,2 *л/га*.

Ю. Фадеев

61127. **Сравнение двух фунгицидов в борьбе с долларовой пятнистостью. Маккей, Броккуэлл** (A comparison of two fungicides for control of dollar spot. Mackay J. H. E., Brockwell J.), J. Austral. Inst. Agric. Sci., 1956, **22**, № 3, 206—207 (англ.)

Болезнь дерна — долларовая пятнистость — вызывается грибом *Sclerotinia homoeocarpa* Bennett. Повышенная влажность способствует сильному развитию *S. homoeocarpa*. В борьбе с *S. homoeocarpa* испытаны: 0,1%-ный водн. р-р фениламиноацетата Cd (I) и актидион (II) (0,09 *г* актидиона + 2,16 *г* $FeSO_4$ в 6,72 *л* воды). С этой целью дерновые травы — полевица приморская и овсяница красная — обработаны I и II из расчета 34,5 *л/га*. Контрольные участки обработаны водой (34,5 *л/га*). Наиболее эффективно применение I.

Е. Андреева

61128. Заметки об отборе фунгицидов для борьбы с бурой пятнистостью томатов. Джэкс, Уэбб (A note on fungicide screening for control of tomato leaf-mould. Jacks H., Webb A. J.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1956, **A38**, № 3, 342—344 (англ.)

В борьбе с клядоспориозом томатов *Cladosporium fulvum* Cke. в условиях теплицы изучено опрыскивание р-рами (Р), суспензиями (С) и эмульсиями (Э) препаратов: Блитокс (50% хлорокиси Cu), С, (**I**); Блуаммон (4,5% медьаммонийсульфата), Р, (**II**); бордосская жидкость (**III**); фунгекс (8,5% медьаммонийкарбоната), Р, (**IV**); Салин Коллоидал Коппер (15% хлорокиси Cu), Э; Дитан Д-14 (смесь 908 *г* 19%-ного набама + 453 *г* сульфата Zn + 227 *г* гашеной извести на 378 *г* воды) (**V**); Дитан Z-78 (65% цинеба), С, (**VI**); Дитан М-22 (70% манеба), С, (**VII**); Фертрам (80% фербама), С, (**VIII**); Фуклазин Ультра (70% цирама), С, (**IX**); Тетрам (80% тирама), С, (**X**); Краг 341С (34% глиодина), Р (**XI**); Нирит (45% сульфоцианодинитробензола), С, (**XII**); Ортоцид (50% каптана), С; Фигон XZ (50% дихлона), С, (**XIII**); Ширлан А. Г. (25% салициланилида), паста, (**XIV**) и Спергон (48% хлоранила), С, (**XV**). Обрабатывались томаты в молодом возрасте, растущие в вазонах. Опрыснутые растения инокулировали суспензией, содержащей 10—15 тыс. спор на 1 *мл*. Через 25 дней проводился учет поражения листьев пятнистостью. Поражение томатов 0,4 пятна на лист при 108 пятнах в контроле получено при обработках следующими препаратами (приведены миним. эффективные дозы в *кг* на 378 *л* воды): **V** — 0,908 + 0,453 + 0,227; **VI** — 2,04; **XIII** — 0,227; **XV** — 0,453; **XIV** — 1,82; **VII** — 2,04; поражение 5—9 пятен — **IX** — 1,36; **XI** — 0,68; 10—30 пятен — **VIII** — 1,14; **XII** — 0,227; **X** — 1,36; **III** — 2,7 $CuSO_4$ + 3,62 гашеной извести; **IV** — 1,89; **II** — **I**, 89; **I** — 2,27. Ю. Фадеев

61129. Безопасность применения ароматических нефтяных растворителей в сельскохозяйственных опрыскиваниях. Джейнис (Safe application of aromatic petroleum solvents in agricultural sprays. Janis M. J.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 10, 42—44, 127, 129 (англ.)

На фитоцидность испытаны 3 типа эмульсий на основе одного и того же ароматич. р-рителя (масла) и ДДТ, но с различной степенью дисперсности — мелкодисперсная А, среднедисперсная Б и грубодисперсная В. Опыты проведены на бобовых растениях. Установлено, что эмульсия А вызывает незначительные ожоги, эмульсии Б и В сильно фитоцидны и отрицательно влияют на рост и продуктивность растений. Приводятся физ. и биологич. методы определения качества эмульсии и характеристики 2 ароматич. масел, пригодных для с.-х. эмульсий. Б. Акимов

61130 П. Обработка технического ГХЦГ (Treatment of crude benzene hexachloride) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 738032, 5.10.55

Метод очистки технич. ГХЦГ состоит в обработке 0,1—1,0%-ными водн. р-рами эмульгаторов (алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, сульфаты спиртов, продукты конденсации окиси этилена с высокомолекулярными спиртами или аминами, мыла и продукты конденсации высокомолекулярных жирных к-т). Так, ГХЦГ, содержащий 75% γ-изомера, промывают р-ром продукта конденсации 1 моля олеиновой к-ты с 20 молями окиси этилена. Л. Вольфсон

61131 П. Получение гексахлорциклогексана. Гун (Preparation of benzene hexachloride. Kung Frederick E.) [Columbia — Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2739988, 27.03.56

Новый способ получения ГХЦГ с 19—22%-ным содержанием γ-изомера заключается в хлорировании C_6H_6 (**I**) при т-ре ниже точки замерзания **I** (0—10°), в присутствии частично галоидированного углеводорода (ЧГУ) и перекиси трихлорацетила (**II**), при конц-ии Cl 0,005—2% и **II** от 0,1 до 5—10% от веса смеси. Выход ГХЦГ 82—93%. В качестве ЧГУ рекомендованы соединения, содержащие 1—4 атома С, предпочтительно CH_2Cl_2, CH_3Cl, $CHCl_3$, CH_3CCl_3, $(CH_2Cl)_2$ в кол-ве от 5—10 до 99% (преимущественно 30—95%) от веса **I**. Так, 335 *мл* CH_2Cl_2 и 200 *мл* **I** помещают в реактор, представляющий собой U-образную стеклянную трубку. Перед началом р-ции **I** и CH_2Cl_2 специально очищают. **II** добавляют после того, как достигнута требуемая т-ра. Аппаратуру 30—60 мин. промывают N. Газообразный Cl и N (0,05—0,1 *моль/час*) смешивают и пропускают в реактор, каждые 30 мин. проверяя конц-ию Cl. Л. Вольфсон

61132 П. Получение тонкодисперсного ГХЦГ. Николайсен (Production of finely divided benzene hexachloride. Nicolaisen Bernard H.), [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2740818, 3.04.56

Предложен способ произ-ва тонкодисперсного ГХЦГ эмульгированием жидкого остатка из реактора при получении ГХЦГ или обогащенного γ-изомером экстракта с последующим разрушением эмульсии типа масло — вода острым паром с выделением тонкодисперсных частиц ГХЦГ и удалением р-рителя — C_6H_6. Используются эмульгаторы анионного типа (соли сульфатов жирных спиртов и алкиларилсульфаты) в кол-ве 0,75—15 вес. % по отношению к взятому ГХЦГ. Этот способ имеет упрощенную регенерационную систему и дает сразу товарный препарат ГХЦГ с ситовым анализом (в %): до 170 меш 32—53,7; 170—270 меш 45,8—66,2; 270—325 меш 0,5—1,9. Б. Акимов

61133 П. Способ получения фосфорорганических соединений, применяемых в качестве инсектицидов. Мюллер (Schädlingsbekämpfungsmittel und Verfahren zur Herstellung von als Wirkstoffen dafür geeigneten organischen Phosphorverbindungen. Müller Paul) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ГДР 12501, 27.12.56

Фосфорорганические соединения, применяемые в качестве инсектицидов (И), получают взаимодействием триметилфосфита (**I**) с эфирами CCl_3COOH (к-та) (**II**), общей ф-лы CCl_3COOR', где R' — алкил или алкенил, могущий содержать О в цепи или входить в цикл, содержащий О. Р-ция проходит с отщеплением CH_3Cl. 372 вес. ч. **I** смешивают с 531 вес. ч. метилового эфира **II**, осторожно нагревают до начала р-ции, медленно поднимают т-ру смеси от 60° до 80° и в конце нагревают 1 час при 90—95°. Выход метилового эфира α-диметоксифосфорил-α,α-дихлоруксусной к-ты (**III**) 467 в. ч., т. кип. 15—120°/0,6 *мм*. Смешивают 247 вес. ч. гексилового эфира **II** с 124 вес. ч. **I**, нагревают на кипящей водяной бане до начала р-ции, нагревание прекращают, т-ра ⩽ 97°, по окончании бурной р-ции нагревают (3 часа, 90—95°). Выход гексилового эфира **III** 135 в. ч., т. кип. 140—141°/0,2 *мм*. Аналогично получены (перечисляются эфиры **III**, т. кип. в °С/*мм*) этиловый, 116—117/1; *н*-пропиловый, 122/0,2; *н*-бутиловый; изобутиловый, 120—123/0,4—0,5 *н*-амиловый; изоамиловый, 116—117/0,15—0,2 α,γ-диметилбутиловый, 122—126/0,25; *н*-октиловый, 125—157/0,2 β-этилгексиловый, 142—143/0,4; метоксиэтиловый, 136—138/0,3, этоксиэтиловый 131—132/0,15; бутоксиэтиловый, 140—143/0,07; этоксиэтоксиэтиловый, 159—160/0,2. Полученные в-ва обладают низкой токсичностью для теплокровных и сильным, но не стойким инсектицидным действием. Они применяются в виде дустов (наполнители: мел, тальк, каолин, болюс, бентонит, магнезия, кизельгур, H_3BO_3 $Ca_3(PO_4)_2$, известняк, древесная и корковая мука), аэрозолей (в смеси с CCl_3F и CCl_2E_2), паст или мазей. При применении в виде р-ров в качестве р-рителей употребляют керо-

син, метилнафталины, ксилолы (**IV**). Для пропитки древесины применяют р-ры И в низкокипящих р-рителях: трихлорэтилен, тетра- и дихлорэтан; для пропитки упаковочных материалов бензин, C_6H_5Cl, **IV**. При приготовлении эмульсий эмульгаторами служат четвертичные аммониевые соединения, полиэтиленоксипроизводные, моноалкилсульфаты, алкил- и арилсульфонаты. К эмульсиям можно добавлять также р-рители: ацетон, спирты, циклогексанон, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, тетрагидронафталин, **IV**, алкилнафталины, эфиры фталевой к-ты, минер. и растительные масла, а в качестве прилипателей — жирные к-ты, смолы, альгинаты, казеин, клей. Препараты совместимы с бактерицидами, фунгицидами (S, хлорокись Cu и др.), И(ДДТ), линдан, ГЭТФ, ТЭПФ, хлорированный камфен, хлориндан и др.). Составы на основе полученных И хорошо действуют против мух, жуков, гусениц, личинок, комаров, клещиков. И. Мильштейн

61134 П. Инсектициды (Agents de lutte contre les parasites) [Sandoz (Soc. An.)]. Франц. пат. 1110282, 10.02.56

Инсектицидные препараты содержат в качестве активного начала эфиры тиофосфорных к-т общей ф-лы: $R^1Y^1(R^2Y^2)P(=Y^3)R^5N(R^3)R^4$, где R^1 и R^2 — замещ. или незамещ. алкил, аралкил или циклоалкил, в цепи которых могут быть гетероатомы или группы гетероатомов, R^3 и R^4 — H или замещ., или незамещ. углеводородные остатки, в цепи которых могут быть гетероатомы или группы гетероатомов, эти углеводородные остатки могут быть циклами, содержащими атом N; R^5 — замещ. или незамещ. алкилен; Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 — O или S, причем по крайней мере один из Y обозначает S и солеобразующий радикал. Описанные эфиры получены взаимодействием соединений ф-лы: $R^1Y^1(R^2Y^2)P(Y^3)X$ с соединениями ф-лы $R^3R^4NR^5X$, где один из X — галоид, а другой X — Y^+, и применяют в виде 0,01—0,3%-ных р-ров, эмульсий, суспензий и дустов. Пример. В 100 *г* диэтиламиноэтанола вносят 2,3 *г* Na при 30° по каплям, добавляют 18,8 *г* диэтилхлортиофосфата (**I**), перемешивают 4 часа, разбавляют в 3 объемах воды и извлекают эфиром диэтиламиноэтиловый эфир **I**, бесцветное масло, малорастворимое в воде, растворимое в разб. к-тах, т. кип. 98—100°/0,3 *мм*. Аналогичным способом получены эфиры **I** (указаны т. кип. в °С/*мм*): диметиламиноэтиловый 83—86/0,2 N-этилморфолиновый, 118—122/0,06; N-пропилморфолиновый, 108—110/0,06; диизопропиламиноэтиловый, 100—103/0,06; изопропоксипропилморфолиновый, 136—138; метоксипропилморфолиновый, т. кип. 130—131°/0,01 (хлоргидрат, т. пл. 117—118°); N-2-меркаптоэтиловый, 136—140/0,08 (хлоргидрат, т. пл. 122—124°); диэтиламиномеркаптоэтиловый, т. пл. 92—95/0,05; хлоргидраты этоксипропилморфолинового эфира диэтилдитиофосфорной к-ты, т. пл. 112—113° и этилморфолинового эфира диметилтиофосфорной к-ты, т. пл. 106—107°; этилморфолиновый эфир диметилдитиофосфорной к-ты, масло, разлагается (метилсульфонат, т. пл. 96—97°); хлоргидраты метоксипропилморфолинового эфира диметилдитиофосфорной к-ты, т. пл. 102—103° и этилморфолинового эфира диметилтиолфосфорной к-ты, т. пл. 94—95°; N-этилморфолиновый эфир диэтилдитиофосфорной к-ты, т. кип. 148—152°/0,08 (хлоргидрат, т. пл. 130—132). К. Герцфельд

61135 П. Тиофосфаты (Thiophosphates) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 166767, 16.02.56

Эффективные против клещей эфиры монотиофосфорной к-ты имеют общую ф-лу $(R^1O)(R^2O)POSCH(CH_2COOR^4)COOR^3$. К. Швецова-Шиловская

61136 П. Метод производства нового синергиста инсектицидов. Нисимура, Торигоэ (新殺虫液剤を製造する方法. 西村旦, 鳥越啓次) [住友化學工業株式會社, Сумитомо Кагаку Когё, Кабусики, Кайся]. Японск. пат. 8450, 21.12.54

В качестве синергистов аллетрина (**I**), фуретрина, пиретрина, их 3-алкильных и 3-алкенильных аналогов используют $HC{\equiv}CC(RR')-O-(CH_2CH_2O)_nH$ (**II**). R и R′ — H алкил, алкенил и арилалкенил ($R = H$, $R' = C_3H_7$; $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$; $R = R' = C_6H_5$; $R-(CH_2)_4-R'$; $R = R' = CH_3$; $R = CH_3$; $R' = C_{11}H_{23}$; $R = CH_3$, $R' = C_6H_5CH{=}CH-$; $R-(CH_2)_5-R'$), *n* от 1 до 30. **II** получают, пропуская рассчитанное кол-во окиси этилена в р-р соответствующих ацетиленовых спиртов в 1—2 объемах C_6H_6, керосина, сольвентнафта, фреона, одного р-рителя или смеси двух из названных. Добавление 1 *г* **II** *n*-5 или *n*-27 к р-ру 0,1 *г* 85%-ного **I** в керосине повышает парализующее действие через 3—8 мин. на 50—13%, а смертность на 18—28%. Н. Швецов

61137 П. Препарат для истребления яиц и личинок насекомых, паразитирующих в экскрементах. Исии, Мияги (屎尿中の寄生虫卵及蠅蛆殺滅剤. 石井信太郎, 宮木高明), Японск. пат. 4450, 19.07.54.

Применяют смесь 1 *г* *n*-тиокрезола с 100 *г* щел. соли жирной к-ты или Na-соли сульфированных жиров. Н. Швецов

61138 П. Способ получения хлорангидридов N-дизамещенных сульфаминовых кислот. Штейн (Verfahren zur Herstellung von N-disubstituierten Sulfamidsäurechloriden. Stein Eberhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 946710, 2.08.56

Хлорангидриды N-дизамещ. сульфаминовых к-т общей ф-лы R_2NSO_2Cl (R — одновалентный замещ. или незамещ. алкил, причем оба алкила вместе могут составлять часть цикла) получают р-цией хлорангидридов N-дизамещ. карбаминовых к-т общей ф-лы R_2NCOCl с $ClSO_3H$ или SO_3. В 350 ч. $(CH_3)_2NCOCl$ (**I**) при размешивании и т-ре ~35° в течение 150 мин. вводят перегонкой 270 ч. SO_3, избегая бурного течения р-ции; по окончании отщепления CO_2 перегонкой выделяют 456 ч. $(CH_3)_2N-SO_2Cl$ (**II**), выход 98,2%, т. кип. 71°/12 *мм*. В 166 ч. **I** при 30—35° при размешивании приливают свежеприготовленный р-р 123 ч. SO_3 в 500 ч. CCl_4 и кипятят до окончания отщепления CO_2, перегонкой выделяют **II**, выход ~100%. Р-р 246 ч. SO_3 в 358 ч. **II** в течение 150 мин. при ~30—35° приливают к 330 ч. **I**, получают **II**, выход 100%. В верхнюю часть насадочной колонки (высота 1 *м*, диам. 3,5 *см*) в течение 2 час. приливают 495 ч. **I** и одновременно в среднюю часть ее вводят 500 ч. SO_3, без внешнего охлаждения т-ра поднимается до ~170°, в нижней части колонки собирают и последующей перегонкой выделяют **II**, выход 95,5%. К 107,5 ч. **I** при ~25° при размешивании постепенно приливают 116 ч. $ClSO_3H$, через 20 мин. содержимое застывает в кристаллич. массу, разлагающуюся выше 80° с отщеплением HCl, CO_2 и фосгена. При проведении этой р-ции при 100° и перегонке продукта р-ции получают **II**, выход 60%. 142 ч. хлорангидрида карбаминовой к-ты (полученного из пирролидина и фосгена) обрабатывают в течение 2 час. при 30—35° рассчитанным кол-вом SO_3, по окончании р-ции перегонкой выделяют хлорангидрид пирролидинсульфаминовой к-ты, т. кип. 94—96°/0,5 *мм*. Р-цией 250 ч. хлорангидрида морфолинокарбаминовой к-ты с эквивалентным кол-вом SO_3 получают хлорангидрид морфолиносульфаминовой к-ты, выход 85%, т. кип. 95°/0,5 *мм*. Хлорангидриды N-дизамещ. сульфаминовых к-т пригодны для получения инсектицидов. В. Уфимцев

61139 П. Новые производные оксазолина. Дейвис, Маркс, Сноу (New oxazoline derivatives. Davies William Harris, Marks Angus, Snow George Alan) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2714082, 26.07.55

Патентуются производные оксазолина общей ф-лы *о*-HO—A—C=NCH(R)CH(R′)O (I), где R и R′ — H-атомы или одинаковые или различные низшие алкилы, а A — бензольное ядро, замещ. не менее, чем 1 галоидным атомом и могущее содержать другие галоидные атомы и/или низшие алкильные группы. Наиболее активны производные, содержащие не менее 2 галоидных атомов при бензольном ядре. Указанные производные оксазолина получают: 1) обработкой N-β-оксиэтил-2-оксибензамидов общей ф-лы *о*-HO—A—CONHCH(R)CH(R′)OH дегидратирующими агентами, напр. P_2O_5, $POCl_3$, PCl_3, $SOCl_2$ или H_2SO_4, либо путем непосредственного смешения обоих компонентов, либо в среде р-рителя или разбавителя, напр. $CHCl_3$, $C_6H_5NO_2$ или диоксана (р-цию при необходимости проводят или завершают при нагревании), причем исходные амиды могут быть получены обработкой соответствующих метилсалицилатов избытком соответствующего моноэтаноламина по методу Филипса-Бэлтцли (Phillips, Batzly, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 200); 2) взаимодействием β-аминоспиртов ф-лы $H_2NCH(R)$-CH(R′)OH с *о*-оксибензиминоэфирами ф-лы *о*-HO—A—C(=NH)OR″ (R″ — низший алкил) в водн. или спирт. р-ре (при необходимости, нагреванием) или с *о*-оксибензойными к-тами ф-лы *о*-HO—A—COOH в присутствии галоида или оксигалоида P или $SOCl_2$; оксибензиминоэфиры получают из соответствующих нитрилов известными методами; 3) галоидированием (предпочтительно в соответствующем р-рителе) соединений ф-лы *о*-HO—B—C=NCH(R)CH(R′)O (B — бензольное ядро, которое может быть замещено низшими алкилами и/или галоидами в любых положениях, кроме 3′ или/и 5′; 4) обработкой N-аллил-2-оксибензамида *о*-HO—A—CONHCH$_2$CH=CH$_2$ минер. к-той (образование производных оксазолина, в которых R — H, а R′ — CH_3). Так, 58 вес. ч. N-β-оксиэтил-4-хлор-2-оксибензамида (II), т. пл. 104—105°, вводят в течение 30 мин. при помешивании и т-ре ниже 5° в 60 вес. ч. $SOCl_2$, смесь перемешивают при той же т-ре дополнительно 1 час, после чего дают смеси подняться до т-ры ~20° снова перемешивают 5 час, отфильтровывают твердый осадок, промывают его сухим эфиром, тонко измельчают и постепенно вводят его в р-р 30 вес. ч. гидратированного CH_3OONa в 50 вес. ч. воды. Смесь перемешивают 1 час, отфильтровывают осадок, промывают его водой и кристаллизуют из спирта 2-(4′-хлор-2′-оксифенил)-оксазолин, т. пл. 85—87°. При замене II эквивалентными кол-вами N-β-оксиэтил-5-хлор (т. пл. 88—91°), N-β-оксиэтил-3,5-дихлор-(т. пл. 133—135°), N-β-оксиэтил-3,5-дибром-(т. пл. 168—170°), N-β-оксиэтил-3,5-дииод-(т. пл. 182—184°) и N-β-оксипропил-3,5-дихлор-2-оксибензамида (т. пл. 143—144°) получают соответственно 2-(5′-хлор-2′-оксифенил)-(т. пл. 112—133°), 2-(3′,5′-дихлор-2′-оксифенил-(III) (т. пл. 144—145°), 2-(3′,5′-дибром-2′-оксифенил)-(IV), т. пл. 149—150°), 2-(3′,5′-дииод-2′-оксифенил)-(т. пл. 168—169°) и 2-(3′,5′-дихлор-2′-оксифенил)-5-метилоксазолин (т. пл. 77—78°). Получены также 2-(5′хлор-2′-оксифенил)-5-метилоксазолин, т. пл. 39—40°, и ряд составов, содержащих III или IV, Na-соли динафтилметандисульфокислоты или изопропилнафталинсульфокислоты и продукта конденсации 1 моля цетилового спирта с 17 молями окиси этилена. I активны в качестве пестицидов, в частности акарицидов, бактерицидов и фунгицидов, так, III эффективен в борьбе с болезнями растений, вызываемыми *Alternaria solani, Botrytis cinerea, Puccinia antirrhini, Uromyces fabae, Cladosporum fulvum,* а также в борьбе с красными паутинными клещами: *Tetranychus telarius* и *Metatetranychus ulmi.*

Я. Кантор

61140 П. Метод производства порошкообразных инсектицидов. Оива, Тэраи, Кога (粉末驅虫殺虫劑の製造法・大岩樂一，寺井富夫，久我生子），財團法人野口研究所. Дзайдан ходзин ногути кэнкюсё]. Японск. пат. 300, 20.01.54

Патентуются смеси фенотиазина (I) с лигнином (II) и его производными (в %): I 3 и формамидного производного II 97; I 10 и Na-соли II 90; I 5 и формамидного производного II 95 обрабатывают водн. CH_3COOH, затем ацетоном.

Н. Швецов

61141 П. Уничтожение возбудителей грибковых заболеваний растений. Салашек, Шюлер (Bekämpfung pilzlicher Krankheitserreger an Pflanzen. Salaschek Hugo, Schüler Helmut) [Gebr. Borchers A.-G.]. Пат. ФРГ 948101, 30.08.56

Cd-соли этилгексановой к-ты (I) в виде р-ров, суспензий, эмульсий или дустов применяют для уничтожения грибковых заболеваний растений. К препаратам можно добавлять также другие фунгициды. I активна в борьбе с *Botrytis cinerea, Aspergillus niger, Chaetomium globosum, Metarrhizium* sp., *Penicillium* sp., *Fusarium* и *Gloeosporium, Botryodiplodia theobrome* на плодах винограда и бананов, фитофторой картофеля и томатов *Fusicladium* и *Peronospora.*

И. Мильштейн

61142 П. Способ борьбы с грибковыми заболеваниями в сельском хозяйстве. Рамштеттер, Хёйслер, Шлихтинг (Verfahren zur Bekämpfung pilzlicher Erkrankungen in der Landwirtschaft. Ramstetter Heiner, Haeussler Herbert, Schlichting Hans) [Riedel-de Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 946101, 26.07.56

Для борьбы с грибковыми заболеваниями в с.-х., плодоводстве, садоводстве и виноградарстве соли органич. к-т, в особенности Cu-, Fe-, Co-, Zn-, Mn- и Hg-соли насыщ. и ненасыщ. жирных, нафтеновой и абиетиновых к-т, растворяют в минер. масле и наносят на растения в виде аэрозоля. К фунгицидным составам можно добавлять инсектициды (ДДТ, ГХЦГ, дильдрин и др.). Примерный состав смесей (в %): олеат Cu (I) 30, нафтеновая к-та (II) 10, дизельное масло (III) 60; нафтенат Cu (IV) 25, III 30, тетралин 15, трихлорэтилен (V) 30; IV 25, абиетиновая к-та 10, колофониум 2, V 10, III 53; нафтенат Mn 30, II 5, V 5, III 60; нафтенат Zn 10, I 15, II 10, III 65; IV 20, ДДТ 5, II 5, CCl_4 50, III 20; стеарат Cu 30, II 5, III 65.

И. Мильштейн

61143 П. Метод обработки семян. Хилл (種處子理方法・ヒル,ウイリアム・エイチ)[コッパース・コムパニー・インコーポレーテッド, Coppus companyincorporated]. Японск. пат. 997, 25.02.54

Предложены смеси: 5% пертиоциановокислой ртути (к-та) (I) с 95% инфузорной земли (ИЗ) или каолина, размер частиц ~40 μ; 4,8% Hg-соли I с 91,2% ИЗ, 2% дарвана I или 2% продукта конденсации алкилсульфонафталинов с CH_2O или карбоксицеллюлозы и поливиниловых спиртов и 2% накканола NR, Na-соли додецилбензолсульфоната или алкиларилсульфонатов, алкилсульфатов, сульфонатов, сульфонатов полиэфиров, эфиров сульфоянтарной к-ты, четвертичных аммониевых оснований, бетаинов или полигидроксильных в-в. Описано получение солей I и алкил- или арил-ртути $(RHg)_2C_2N_2S_3$ (II). К р-ру 1680 ч. фенилмеркурацетата (III) в 25 000 ч. спирта добавляют 375 ч. I в 5000 ч. воды и 200 ч. NaOH. После кипячения получают II, $R=C_6H_5$. То же в-во получают из 1680 ч. III в 35 000 ч. спирта и NH_4-соли I (170 ч. NH_3, 375 ч. I в 500 ч. сп.). Из 16 ч. C_3H_7HgBr в 1 ч. сп., 125 ч. спирта насыщ. NH_3 и 3,8 ч. I получают II, $R = C_3H_7$, выход 75%, аналогично получают II, R-*изо*-C_3H_7, вы-

ход 94%. К р-ру 16 ч. *n*-HOC_6H_4HgCl в 50 ч. ацетона и 200 ч. спирта добавляют р-р 4,6 NH_4-соли **I** в 125 ч. спирта и оставляют на 12 час., получают II. R-*n*-HOC_6H_4, выход 92%. Н. Швецов

61144 П. **Гербицидные составы, содержащие галоидарилоксизамещенные алифатические кислоты. Моррилл** (Herbicidal compositions comprising haloaryloxy substituted aliphatic acids. Morrill Henry L.), [Monsanto Chemical Co]. Пат. США 2739052, 20.03.56

Высокоэффективные непылящие гербициды готовят сплавлением галоидфеноксизамещ. алифатич. к-т ф-лы X_n—R—O—R_1COOH, где X — галоид, *n* — целое число, R — арил, R_1COOH — остаток алифатич. к-ты (*о*-хлорфенокси-, 2,4-дихлорфенокси-, 2,4,5-трихлорфенокси-, 2,4,6-трихлорфенокси, 2,3,4,6-тетрахлорфенокси-, пентахлорфенокси-, *n*-бромфенокси-, 2,4-дибромфенокси-, 2,4,6-трибромфенокси-, *n*-йодфенокси-, *n*-фторфенокси-, 2,4-дифторфенокси-, 2-метил-4-хлорфенокси-, 3-метил-4-хлорфенокси-, 2-этил-4-хлорфенокси-, 3,5-диметил-4-хлорфенокси-, 2-хлор-1-нафтокси- или 2,4-дихлор-1-нафтоксиуксусные к-ты, 2-хлор-1-нафтокси-α-пропионовая к-та или соответствующие галоидарилоксипроизводные высших алифатич. к-т, акриловой к-ты и ее гомологов) с твердым инертным или гербицидным носителем с величиной частиц < 50 μ, лучше < 15 μ. Смешение производят, добавляя соответствующую к-ту к перемешиваемому носителю, нагретому до т-ры выше т-ры плавления к-ты, но ниже т-ры ее разложения. Можно сначала смешать ингредиенты и затем нагреть до нужной т-ры. Для понижения т-ры плавления к-т можно прибавлять диметил-, триэтил-, диэтанол-, триэтанол-, изопропил-, изопропаноламин, глицерин, гликоли, Na- или K-соли этилфосфорной к-ты, поливиниловый спирт, желатину, метилцеллюлозу, Na-соль карбоксиметилцеллюлозы и т. п. Примеры. 1. 200 вес. ч. фуллеровой земли (величина частиц 1—20 μ) нагревают во вращающемся реакторе до т-ры > 150°. Затем при 145—155° прибавляют 22,2 ч. расплавленной 2,4-Д (т. пл. 138°), нагревание и вращение реактора производят еще несколько минут, смесь охлаждают и получают непылящий продукт, содержащий 10% 2,4-Д, в 1,5—2 раза более активней препарата, приготовленного механич. смешением тех же ингредиентов. 2. 100 ч. талька (1—7 μ) смешивают во вращающемся реакторе при 115—125° с 11,1 ч. 2М-4Х (т. пл. 118°). При применении технич. 2М-4Х (т. пл. 97—105°), т-ру смешения понижают до 95—110°. Смесь содержит 10% 2М-4Х. 3. 500 ч. целита (1—20 μ) смешивают при 160—170° с 22,2 ч. 2,4,5-Т (т. пл. 160°). Содержание 2,4,5-Т 4,25%. 4. 496 ч. фуллеровой земли (10—40 μ) смешивают при 115° с плавом 55,5 ч. 2,4-Д, 4,2 ч. триэтаноламина и 10 ч. воды. Воду удаляют нагреванием смеси при 110—120° в течение 5—10 мин. Содержание 2,4-Д 10%. 5. 494 ч. диатомовой земли (10—40 μ) смешивают с 55,5 ч. 2,4-Д и нагревают 5—10 мин. во вращающемся реакторе при 150°. Плав охлаждают до 110° и смешивают с 55 ч. 10%-ного водн. р-ра желатины. Воду удаляют нагреванием при 110—120°. Содержание 2,4-Д 10%. К. Бокарев

См. также: Инсектициды: действие на ферменты 19819Бх, 20230Бх. Бактерициды и фунгициды: анализ 62542; выделение из растений 20220Бх; предохранение древесины 20220Бх. Регуляторы роста: обзор 20208Бх; произ-во 61635, 61642, 61646; выделение из растений 20212Бх; образование в растениях 20193Бх; превращение в растениях 20209Бх; действие 20210Бх, 20211Бх, 20216Бх.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

61145. **Серебряно-цинковые аккумуляторные батареи. Говард** (The silver-zinc rechargeable battery. Howard Paul Lindsay), IRE Convent. Rec., 1956, **4**, № 6, 132—136 (англ.)

Описаны свойства серебряно-цинковых аккумуляторов (А) фирмы Yardney. А имеют в 3—5 раз бо́льшую уд. емкость, чем другие типы аккумуляторов. У них отсутствует газовыделение на протяжении большей части зарядки. При умеренных скоростях разрядки этих А, производимой при нормальной т-ре, нет необходимости добавлять воду, так как большая часть электролита абсорбируется электродами и сепаратором. При жестких режимах разрядки необходимо время от времени добавлять воду, но производить это нужно лишь тогда, когда А находится в заряженном состоянии. Для работы А при низких т-рах (—51°) можно использовать тепло, выделяющееся при замыкании А накоротко. Установлено, что заряженные А, покрытые вазелином или помещенные в атмосферу аргона или азота, отдают ≥ 80% емкости после года хранения. А, изготовленные с применением в качестве отрицательного электрода губчатого кадмия, выдержали 2000 циклов, дав такие же показатели, как серебряно-цинковый А после 100—150 циклов. При низких скоростях разрядки уд. энергия этих А составляет по весу 66 *вт-ч/кг*, по объему 194,3 *вт-ч/л*. В. Левинсон

61146. **Экономичный свинцово-кальциевый аккумулятор. Дженсен** (Una batería de plomo-calcio que reduce los costos. Jensen Henry E.), Ingeniería e ind., 1956, **24**, № 270, 150, 152, 156 (исп.)

Обсуждаются свойства Pb-аккумуляторов с решетками из Ca-Pb-сплава и их преимущества. А. Гутмахер

61147. **О снижении электродных потенциалов в промышленном электролизе. Хомяков В. Г., Фиошин М. Я.,** Хим. пром-сть, 1957, № 1, 30—32

Описаны различные способы обработки поверхности электродов с целью уменьшения расхода электроэнергии при электролизе H_2O и NaCl: пескоструйная обработка, покрытие металлами и сплавами с более низким перенапряжением водорода или кислорода и нанесение на поверхность дисперсных отложений металлов. Рекомендуется покрытие поверхности электродов губчатыми металлами (Fe, Ni) и сплавом Ni-S. Библ. 23 назв. С. Кругликов

61148. **Обезжиривание металлических поверхностей. Байон** (Le dégraissage des surfaces métalliques. Bayon A.), Métaux (corros.-inds), 1956, **31**, № 376, 513—517 (франц.)

Рассматривается хим. и электрохим. способ обезжиривания металлич. поверхностей (применяемые ванны и их состав, аппаратура, условия обработки). З. Соловьева

61149. **Исследования процесса травления. Люг, Даль, Энгелль** (Untersuchungen über den Beizvorgang. Lueg Werner, Dahl Winfrid, Engell Hans-Jürgen), Stahl und Eisen, 1956, **76**, № 25, 1678—1685 (нем.)

Описана установка, регистрирующая изменение веса, потенциала и силу тока в процессе травления горячекатаных и отожженных стальных образцов в H_2SO_4 и HCl. В начальной стадии травления, пока преобладающая часть поверхности покрыта окалиной, скорость ее растворения тем больше, чем ниже потенциал. Последний занимал промежуточное положение между потенциалом вюстита и Fe и заметно повышал-

ся при добавлении к к-те травильных присадок. Процесс травления существенно зависит от дефектов структуры окалины — трещин и пор, наличие которых приводит к увеличению скорости травления горячекатаных образцов или газовых пузырей в окалине образцов, отожженных выше 800°. Полученные данные могут быть объяснены, по мнению автора, если процесс травления рассматривать как результат работы гальванопары железо — вюстит. А. Шаталов

61150. Травление железа. Матцингер (Odstraňování okují morením. Matzinger Fridrich), Hutník (Českosl.), 1957, 7, № 1, 22—24 (словацк.)

61151. Химическая обработка. Армстронг (Chemical-milling. Armstrong Durward), Aircraft Prod., 1956, 18, № 12, 519—520 (англ.)

Описано хим. травление металлов и сплавов, в частности, сплавов Al. М. Левинзон

61152. Состояние поверхности стали при электрохимическом полировании. Хейфец В. Л., Федотьев Н. П., Грилихес С. Я., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 12, 1822—1827

Изучалось состояние поверхности стали при электрохим. полировании методом измерения емкости и переходного сопротивления двойного электрич. слоя с помощью переменного тока. Исследуемые образцы подвергались полированию в электролите состава (в вес. %): H_3PO_4 65, H_2SO_4 15, CrO_3 6 и H_2O 14, т-ра 80°; $D_a = 40$ *а/дм*². Измерения емкости производились в 1 н. K_2SO_4. Полученные данные подтверждают образование окисной пленки на поверхности стального анода. Присутствие в электролите CrO_3 способствует пассивированию. Формирование окисной пленки заканчивается в течение первых 5 мин. электролиза. Последующая обработка электрополированных образцов в NaOH улучшает качество окисной пленки. С. Вячеславова

61153. Химическая и электролитическая полировка цветных металлов. Грайвел (Chemical and electrolytic polishing of non-ferrous metals. Grivel P.), Metal Finish. J., 1956, 2, № 18, 173—178, 192 (англ.)

Приведены результаты лабор. исследований 16 р-ров для хим. и электролитич. полировки цветных металлов (латунь, бронза, медь). Результаты испытаний показали существенное влияние в р-ре содержания HNO_3, которое, однако, не должно превышать 30%. CH_3COOH, присутствуя в соответствующем кол-ве, препятствует выделению паров соединений азота, H_3PO_4 образует вязкую пленку, играющую в некоторой степени роль замедлителя. Оптимальное содержание H_3PO_4 30—60%. Добавки HCl, NaCl, по-видимому, не играют важной роли. Содержание H_2O в р-ре должно быть незначительным. В качестве катодов рекомендуются нержавеющая сталь, Ni, Pb, Cu, графит. Приведены составы ванн, указано влияние отдельных факторов на качество обработки. Я. Лапин

61154. Электролитическая полировка. Бержер, Мондон (Electrolytic polishing. Bergere J., Mondon R.), Metal Ind., 1957, 90, № 7, 127—129 (англ.)

61155. Электролизер в виде трубки — новый прибор для металлографических испытаний. Дамгорд, Кнут-Винтерфельдт (Das Elektrolysenrohr, ein neues Gerät zur metallographischen Prüfung. Dagaard L. G., Knuth-Winterfeldt E.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 3, 75—76 (нем.)

Описана конструкция приспособления для электрополировки отдельных участков металлич. поверхности с целью их металлографич. контроля. Основной частью является эластичная камера из химически стойкой пластмассы, открытым концом плотно пристающая к поверхности и состоящая из двух трубок. Внутренняя трубка служит для вытекания электролита. Электролит течет наклонным протоком вдоль внутренней стороны камеры, а затем спиральным движением от внутренних стенок к центру, где он выходит через внутреннюю трубку. Катоды приспособления изготовлены из нержавеющей стали. Диаметр отверстия камеры, определяющий величину полируемой поверхности, меняется от 2 до 8 *мм* и может быть увеличен. Приспособление снабжено держателем и запирающим механизмом (для подачи электролита). З. Соловьева

61156. Образование толстых анодных пленок на алюминии и его сплавах. Вирбилис (Wytwarzanie grubych powłok anodowych na aluminium j jego stopach. Wirbilis Stanisław), Przegl. mech., 1956, 15, № 11, 395—398 (польск.)

Описан разработанный автором метод анодирования Al и его сплавов при т-рах ниже 0° без применения внутреннего охлаждения анодированных предметов. Достигнута толщина покрытия 150—200 μ. Анодирование проводят с применением Pb-катода и сернокислого электролита (12—15% H_2SO_4). Внутри анодированного предмета поддерживают т-ру $\sim 0°$ охлаждением электролита до т-ры ниже 0°, постепенным уменьшением *D* при повышении напряжения или интенсивным перемешиванием электролита. Скорость роста анодного слоя составляет ~ 22 μ на 1 *а-ч/дм*². Механич. свойства покрытий на дуралюмине хуже, чем на Al. В. Левинсон

61157. Непрерывное электролитическое окисление алюминиевой ленты и проволоки. Ришо (Continuous electrolytic oxidation of aluminium wire and strip. Richaud H.), Metal Finish. J., 1957, 3, № 26, 71—74 (англ.)

Освещаются некоторые вопросы теории анодирования Al, описывается автомат для непрерывного анодирования Al-проволоки и ленты и приводятся некоторые способы контроля качества образовавшейся анодной пленки (в том числе способ, основанный на свойствах анодной пленки как диэлектрика). И. Ерусалимчик

61158. Анодирование алюминия и его сплавов. Сакки (L'ossidazione anodica a spessore dell'alluminio e delle sue leghe. Sacchi F.), Galvanotecnica, 1957, 8, № 1, 1—14 (итал.)

61159. Об окисях в алюминии. Новотный, Понало (Über die Oxyde im Aluminium. Nowotny H., Ponahlo H.), Aluminium Ranshofen Mitt., 1955, Sonderheft 3, 13—24 (нем.)

Обзор работ об окиси Al и ее гидратах (I) в металлич. Al (II): кинетика образования, свойства, кристаллич. структура I, методы определения I в II. Библ. 90 назв. В. Шацкий

61160. Анодное оксидирование и окраска насыпью мелких деталей из легкого сплава. Этьенн (L'oxydation anodique et la coloration en vrac des petites pièces en alliage léger. Etienne Charles), Rev. aluminium, 1955, 32, № 217, 71—79 (франц.; рез. англ., исп.)

Описан метод оксидирования и окраски мелких деталей из Al и его сплавов, отличающийся тем, что изделия засыпаются и утрамбовываются в спец. корзины, которые подвешиваются на анодной штанге. Для изделий размером < 10 *мм* применяются корзины, имеющие форму усеченного конуса, а для более крупных деталей до 50 *мм*-цилиндрич. По оси цилиндра расположена труба с отверстиями диам. 2—2,5 *мм*, через которые поступает холодный электролит под давл. 100—150 *г/см*², чем обеспечивается поддержание т-ры электролита не выше 23° и одновременно удаляются пузырьки O_2 с поверхности деталей. Для деталей размером > 5 *мм* охлаждение электролита и удаление пузырьков O_2 с их поверхности может осуществляться путем продувания воздуха через эту же трубу посту-

пающего под давл. 100—150 *г/см*². Для деталей размером выше 15 *мм* достаточно перемещение корзины вдоль анодной штанги и периодич. выливание электролита из корзины. Корзина и крышка изготовляются из перфорированного листового Al марки А5 или А8 толщиной 4—5 *мм*. Наружная поверхность может быть защищена пластмассой от воздействия электролита и соды. Центральная труба изготовляется из пластмассы, напр. «афкодур». Объем электролита берется из расчета 4—5 *л* на 1 *а* пропускаемого тока при отсутствии холодильной установки. D_a= 1—2 *а/дм*² в зависимости от размера детали и от способа охлаждения электролита. Напряжение на ванне колеблется в пределах 12—18 *в*, время обработки 30—45 мин. Затем, детали тщательно промывают и нейтрализуют в слабом р-ре NH_3 или Na_2CO_3, окрашивают и тщательно высушивают при т-ре, не превышающей 60°, обрабатывают в кипящей воде в течение 15 мин. или кипящем р-ре Na_2CrO_7 и затем пропитывают 5—10% р-ром ланолина в бензине или толуоле при т-ре 60°, путем погружения. Я. Матлис

61161. **Влияние метода литья на распределение примесей и внешний вид алюминия после анодного окисления. Ришо** (Influence du mode de coulée sur la répartition des impuretés et l'aspect de l'aluminium après oxydation anodique. Richaud Henri), Rev. aluminium, 1956, № 237, 1039—1043 (франц.; рез. англ., исп.)

Микрографическое исследование показало, что примеси распределяются по-разному в металле в зависимости от метода его отливки. Так, при отливке в изложницы примеси расположены в основном на границах зерен, в то время как непрерывная прокатка обеспечивает более равномерное распределение примесей внутри дендритов. Эта разница выявляется после анодного окисления проката, когда, в случае отливки в изложницы, дефекты заключаются в появлении белых линий на черном фоне, в то время как на листах, полученных при непрерывной отливке, эти дефекты имеют вид черных линий, окруженных серыми участками. Описанные дефекты могут быть устранены применением холодного волочения перед прокаткой. Добавление Ti или B в кол-ве 0,5—0,20% значительно улучшает структуру литья, способствуя лучшему распределению примесей, и в значительной мере устраняет появление «сетчатости» и на оксидированном Al. Добавка Zr не приводит к положительным результатам. Я. Матлис

61162. **Улучшение конструкции для ванны холодного анодирования снижает нагрузку холодильных агрегатов до 75%. Смит** (Improved design of cold anodizing tank reduces refrigeration load by 75%. Smith Hugo C.), Commerc. Refrig. and Air Condit., 1956, 13, № 12, 88 (англ.)

Предлагается перемешивать ванну холодного анодирования струей воздуха для улучшения теплоотдачи от холодильных змеевиков или помещать змеевики холодильников в отдельном «кармане» ванны и при помощи насоса создавать циркуляцию электролита между этим «карманом» и остальной ванной. И. Ерусалимчик

61163. **Повышение твердости золотых и серебряных гальванических покрытий. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Остроумова Н. М., Грилихес С. Я.**, Легкая пром-сть, 1957, № 3, 43—44

Введение в электролит для золочения Ni повышает микротвердость и износоустойчивость осадка в 1,6 раза. Состав электролита (в *г/л*): Au 4, Ni 2, KCN (своб.) 16, $D_к$ = 2 *а/дм*², т-ра 70°. Скорость осаждения 0,25 μ/мин, аноды — платина или графит. После золочения детали обрабатывают при $D_к$ = 0,2 *а/дм*² в течение 2—4 мин. в той же ванне. Хим. анализ показывает содержание 0,4—1% Ni в осадке. Введение в электролит для золочения Co повышает микротвердость осадка в 1,8 раза, износоустойчивость — в 2,9 раза. Состав электролита (в *г/л*): Au 4, Co 10, KCN (своб.) 16, K_2CO_3 10. Добавка Ni в электролит для серебрения повышает микротвердость и износоустойчивость осадка в 1,3 раза. Состав электролита (в *г/л*): Ag 26, Ni 0,5, KCN (своб.) 20. Введение Co в электролит повышает микротвердость осадка в 1,5 раза, а износоустойчивость — в 2,9 раза. Состав электролита (в *г/л*): Ag 26, Co 1, KCN (своб.) 20, K_2CO_3 30. Добавки Co и Ni в цианистые электролиты для золочения и серебрения позволяют увеличить допустимую $D_к$в 8—10 раз. Н. Михайлов

61164. **Гальваническое серебрение столовых приборов током переменной полярности. Фадеева С. М., Вальбе Р. С.**, Тр. Укр. н.-и. ин-та местн. и топливн. пром-сти, 1956, вып. 11, 126—138

Установлена возможность интенсификации процесса в 4—5 раз и увеличения производительности ванны от 2,5 до 3 раз при применении тока (Т) переменной полярности. Длительность процесса сокращена с 2 час. до 25—30 мин. Осадок получается блестящим без добавки блескообразователей. Перемена направления Т осуществлялась при помощи магнитных переключателей. Состав электролита (в *г/л*): Ag 35—38, KCN (своб.) 35—40. Оптимальный режим: период изменения направления Т 2,2 сек.; отношение прямого к обратному Т 1,67 сек.: 0,53 сек. (3,15 : 1), D = 1,1—1,5 *а/дм*². Объем ванны 600 *л*. Катодные штанги располагались концентрически между внутренними и внешними анодами. Межэлектродное расстояние ~ 1500 *мм*. Микротвердость осадков (в *кг/мм*²): для серебрения с применением Т переменной полярности по установленному режиму 122,9; с применением сероуглерода и повышенной D — 106,1, при D = 0,3 *а/дм*² с последующей крацовкой и уплотнением 111,4. Н. Михайлов

61165. **Электролиз с нерастворимыми анодами. Йорчик** (Plating with insoluble anodes. Jorczyk Edward R.), Metal Finish, 1957, 55, № 3, 46—49 (англ.)

При электроосаждении Ag из цианистого электролита с нерастворимыми анодами для поддержания постоянства конц-ии Ag в р-ре устанавливают ванну, в которой происходит анодное растворение Ag. Электролит состава (в *г/л*): Ag 84,5, KCN (своб.) 75, KOH 14,9, K_2CO_3 14,9 с добавкой блескообразователя (pH 12,5—13,5) при комнатной т-ре непрерывно циркулирует между ванной осаждения и ванной растворения Ag, включенными последовательно в цепь постоянного тока. В ванне растворения катод из нержавеющей стали заключен в короб из акрилата, две боковые стенки которого изготовлены из кипарисового дерева, выдержанного 2—3 дня в 10—15%-ном р-ре KOH при комнатной т-ре для удаления смол. Полупроницаемая диафрагма из двух кипарисовых пластинок 147 × × 294 × 3 *мм* легко пропускает ток силой 50 *а*. Н. Михайлов

61166. **Меднение из щелочных электролитов. Меркадов** (Alkaline copper plating. Mercadov M.) Metal Ind., 1957, 90, № 2, 27—28 (англ.)

Обсуждается влияние различных факторов на работу обычной цианистой ванны для меднения, содержащей сегнетову соль, в целях выяснения условий наилучшей производительности ванны. Л. Уваров

61167. **Регулирование подачи нейтрального электролита в электролизные ванны цинкового производства. Пейсахов И. Л., Денисов В. Ф.**, Цветн. металлы, 1956, № 6, 35—41

Поддержание постоянной кислотности в ванне обеспечивается равномерной подачей нейтр. электролита. Для замера и регулирования скорости подачи

р-ра пригоден сосуд из стекла или винипласта емк. 1—2 *л*, высотой 150—200 *мм* с отверстием у дна диам. ~ 8 *мм* для амперной нагрузки 7000—13 000 *а* и диам. ~ 10 *мм* для большей амперной нагрузки. При высоте уровня р-ра в сосуде 100 *мм* колебания уровня на 5 *мм* будут соответствовать изменению подачи р-ра, а, следовательно, и кислотности электролита только на 2,5%. Регулирование подачи следует проводить не по уд. весу обработанного электролита, а по разности уд. весов нейтр. и отработанного электролитов.

Н. Михайлов

61168. Контроль кислотности при электролизе цинка. Стейнтвейт (Acidity control in zinc electrolysis. Steintveit Georg), J. Metals, 1956, **8**, № 11, 1542—1543 (англ.)

Описан новый портативный прибор, основанный на измерении электропроводности электролита. Схема прибора представляет собой высокочувствительный измерительный мост переменного тока на сопротивлениях. Напряжение на мост подается от генератора звуковой частоты с батарейным питанием. Усиленный выпрямленный сигнал моста управляет работой катодно-лучевого индикатора. Влияние значительного поляризационного эффекта во время измерения исключается с помощью спец. электронной схемы, подающей на измерительную диагональ моста добавочное компенсирующее напряжение. Pt-электроды с термометром смонтированы в поплавке и соединяются с мостом посредством гибкого кабеля. Отсчет кислотности производится с точностью до ±0,5 *г/л* H_2SO_4. Прибор пригоден к работе среди сильных магнитных полей гальванич. цехов, несложен в эксплуатации и резко сокращает затраты рабочего времени.

Л. Уваров

61169. Железнение деталей машин при ремонте. Ревякин В. П., Мясников П. Д., Вестн. машиностроения, 1957, № 4, 64—65

Для железнения применялся электролит состава (в *г/л*): $FeCl_2$ 600—700, $MnCl_2$ 50—150, HCl 0,04—0,08; т-ра 70°, $D_к$ = 15 *а/дм²*, pH-2,2, твердость осадков 180—200 H_v Сцепление осадка с основой (сталь или чугун) увеличивается в 3 раза, это объясняется присутствием $MnCl_2$, который раскисляет катодную поверхность и уменьшает ее наводораживание. Толщина осадков может достигать 5—6 *мм*, цвет изменяется от молочного до темно-серого. Осадки твердостью до 400 H_v получаются из электролита состава (в *г/л*): $FeCl_2$ 300, $MnCl_2$ 150—250, NH_4Cl 60—80, HCl 0,06—0,12. $D_к$ = 8—10 *а/дм²*, т-ра 65°, толщина осадков до 1,5—2 *мм*.

М. Мельникова

61170. Повышение прочности сцепления электролитического покрытия при осталивании. Милушкин А., Автомоб. транспорт, 1957, № 4, 27—29

Наиболее прочное сцепление (1950—2000 *кг/см²*) Fe-покрытий, полученных из горячих хлористых электролитов с основным металлом, достигается при анодном травлении изделий в р-ре состава (в %): H_3PO_4 (уд. в. 1,7) 50; H_2SO_4 (уд. в. 1,82) 5С или в 30%-ной H_2SO_4 при $D_а$ = 20—22 *а/дм²* в течение 3 мин. Наиболее прочное сцепление при механич. обработке может быть достигнуто при точении по 7 классу чистоты поверхности для чугуна, цветных металлов и термически не обработанных сталей и шлифовании по 8 классу чистоты поверхности для закаленных деталей. При увеличении содержания С в основе с 0,2 до 0,5% прочность сцепления падает на 36%.

М. Мельникова

61171. Хромирование из растворов солей трехвалентного хрома. Зелл (Chromium plating from the trivalent bath. Zell Melvin R.), Metal. Finish, 1957, **55**, № 1, 57—58 (англ.)

Хромирование ведется из электролита состава (в *г/л*): $Cr_2(SO_4)_3$ 300—400, $(NH_4)_2SO_4$ 200—300, мочевина 300—450, формамид 3—20. Добавка формамида ведет к получению гладких, полублестящих и очень пластичных осадков. Избыток его — к образованию темных осадков. Мочевина предотвращает гидролиз формамида. Т-ра р-ра 30—50°, при более высокой т-ре формамид гидролизуется. Образующаяся HCOOH может быть разрушена добавками небольших кол-в CrO_3. Гидролиз мочевины предотвращается добавками H_2SO_4. Анодное пр-во отделено от катодного. В качестве анолита используется разб. H_2SO_4, анодом может служить Pb. $D_к$ = 10—50 *а/дм²*; рассеивающая и кроющая способности равны таковым обычной ванны (CrO_3 + H_2SO_4). Из р-ров, содержащих формамид, возможно получать сплавы Cr. Небольшие добавки Fe увеличивают блеск осадка. Ni, Cd, Mn легко осаждаются с Cr.

М. Мельникова

61172. Характерные свойства осадков твердого хрома в связи с применением в автомобильной промышленности. Мориссе (Propriétés caractéristiques des dépôts de chrome dur en relation avec s les applications dans l'industrie automobile. Morisset P.), J. Soc. ingrs automob., 1956, **29**, № 11, 492—497, discuss., 497—498 (франц.)

Рассматриваются физ. свойства (твердость, износостойкость, структура, сопротивление трению по сравнению с другими металлами), антикоррозионные и механич. свойства твердых Cr-покрытий и способы получения пористого Cr (механич. и электрохим.) для автопромышленности.

З. Соловьева

61173. О структуре электролитических осадков олова. Трийа, Бриттон, Миама, Барбеза (Sur la structure des dépôts d'étain obtenus par voie électrolytique. Trillat J. J., Britton S. C., Mihama K., Barbezat S. Métaux (Corros.-inds), 1957, **32**, № 377, 1—9 (франц.)

Изучена структура электролитич. осадков Sn, полученных из р-ров $SnSO_4$ методом электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Показано, что блестящие осадки Sn, полученные из электролитов с добавкой древесной смолы, состоят из очень мелких кристаллов и характеризуются бо́льшей ориентацией, чем матовые осадки из электролита с добавкой желатины и β-нафтола, размер кристаллов которых гораздо больше.

З. Соловьева

61174. Электролитическое лужение на заводе Volta Redonda. Силва (Estanhamento eletrolítico na usina de Volta Redonda. Silva Pedro), Rev. Escola minas, 1956, **20**, № 4, 15—24 (порт.)

61175. Испытание и исследование электролитических осадков. I. Измерение местной толщины. Куорендон (The testing and examination of electrodeposits. 1. Measurement of local thickness. Quarendon R.), Prod. Finish., 1957, **10**, № 3, 65—74, 130 (англ.)

Рассматривается ряд методов (струйный, капельный, микроскопич., микрометрич., магнитный, колориметрич. и др.).

З. Соловьева

61176. Некоторые частные применения гальваностегических процессов на одном машиностроительном заводе. Годо (Quelques applications particulières des procédés galvanostégiques dans une usine de construction mécanique. Godeaux P.), Galvano, 1956, **25**, № 239, 35—40 (франц.)

Рассматриваются способы контроля деталей с гальванич. покрытиями перед эксплуатацией (сцепляемости, толщины, коррозионной стойкости).

З. Соловьева

61177. Понятие о pH и измерение pH в безводных растворах. II. Колориметрический и электрометрический методы измерения. Крузе (pH-Begriff und pH-Messung in wasserfreien Lösungen. II. Kolorimetrische und elektrometrische Messung. Cruse Kurt), Arch. techn. Messen, 1956, № 247, 169—172 (нем.)

Обзор. Библ. 66 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 8913. М. Мельникова

61178. Методы контроля и регулировки электролитических ванн в мастерских. Глейман (Méthodes de contrôle et de réglage des bains d'électrolyse, au stade atelier. Clayman J.), Calvano, 1956, **25**, № 238, 21—23 (франц.)

61179. Гальванические покрытия. Ройтман Л. М., Вестн. машиностроения, 1957, № 1, 31—34

Рассматриваются технич. и технологич. данные ряда применяемых в технике металлич. покрытий, необходимые для проектирования и изготовления деталей. З. Соловьева

61180. Автоматизация процессов нанесения химических или гальванических защитных покрытий. Орловский (La tendance à l'automatisme pour les revêtements de protection par voie chimique ou électrolytique. Orlowski P.), Prat. inds méc., 1957, **40**, № 1, 14—15 (франц.)

Указываются преимущества применения автоматов при меднении, никелировании, хромировании и автоматич. струйном фосфатировании. Я. Матлис

61181. Новая электролитическая ячейка для отделения карбидов и неметаллических включений стали. Бекстрём, Хейсканен, Ильме (A new electrolytic cell for the isolation of carbides and nonmetallic inclusions in steel. Bäckström Nils, Heiskanen Sakari, Ilme Urpo), Jernkontorets ann., 1956, **140**, № 10, 812—816 (англ.; рез., шведск.)

Описана конструкция стеклянного электролизера для растворения стали и отделения неметаллич. включений и карбидов, собираемых для анализа. Образец-анод помещается в диафрагму из целлофана, окружаемую стеклянной спиралью для охлаждения электролита, на которую наматывается Pt-проволока, служащая катодом для более равномерного распределения тока и растворения образца. Ячейка имеет приспособление для ввода и вывода электролита, инертного газа, корректирования pH электролита (введением к-ты). З. Соловьева

61182. Оборудование для отделки изделий в барабанах. Молер (Barrel finishing equipment. Mohler J. B.), Metal Finish., 1956, **54**, № 12, 65—70 (англ.)

Описаны применяющиеся в пром-сти типы барабанов для обработки поверхностей изделия и для нанесения гальванопокрытий. И. Ерусалимчик

61183. Ртутные дуговые выпрямители для химической промышленности. Дрейвис (Mercury arc rectifiers for the chemical industry. Dravis J. J), Canad. Chem. Process., 1956, **40**, № 12, 34, 36 (англ.)

61184. Содержание CO_2 в анодных газах как метод контроля процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов. Форсблом Г. В., Сандлер Р. А., Цветн. металлы, 1956, № 6, 47—56

Описан метод отбора и анализа анодных газов на CO_2 алюминиевого электролизера. Установлено, что контроль за составом этих газов позволяет характеризовать состояние технологич. процесса, так как содержание CO_2 в них зависит от т-ры расплава, плотности тока, конц-ия Al_2O_3, межполюсного расстояния и других параметров, определяющих производительность электролизера. Б. Лепинских

61185. О состоянии криолит-глиноземных расплавов в условиях электролиза алюминия. Гинсберг, Бём (Beitrag zur Kenntnis der Zustände in Kryolith-Tonerde-Schmelzen unter den Bedingungen der Aluminium-Elektrolyse. Ginsberg Hans, Böhm Anneliese), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 2, 315—320 (нем.)

Определялся состав конденсатов, полученных из газовой фазы, равновесной с расплавами $NaF = AlF_3$ (8—88% AlF_3) при т-ре 1090 + 10°. Найдено, что конц-ия AlF_3 в конденсате больше, чем в расплаве, когда последний содержит 0—67% AlF_3. Обратное отношение наблюдается при бо́льшем содержании AlF_3 в электролите. Рентгеноструктурным анализом конденсата установлено, что в 1-м случае существуют фазы $5NaF \cdot 3AlF_3$ и $NaAlF_4$, а во 2-м — $NaAlF_4$ и AlF_3. Тем же методом показано, что Al_2O_3 растворяется в криолите до 12%. Б. Лепинских

61186 П. Способ изготовления марганцового деполяризатора. Баббитт, Уэлш (Manganese dioxide depolarizer. Babbitt Bernard R., Welch Jay Y.), [Manganese Chemical Corp.]. Пат. США 2739914, 27.03.56

Предлагается новый более экономичный способ изготовления марганцового деполяризатора. Руда с содержанием $\sim$ 84% MnO_2 и 2% Fe_2O_3 размалывается и просеивается. Пылевидные частицы вымываются, а крупные гранулы через гравитационный фидер подаются в вертикальную печь, где восстанавливаются при т-ре $\sim$426° в атмосфере инертных газов, в основном N_2 содержащих $\sim$25% CO_2 и $\sim$8% CO. Из печи выгружаются продукт с марганцем в виде MnO и железом в виде Fe_3O_4. 136 *кг* восстановленной руды смешиваются с 378 *л* водн. р-ра, с 19 *моль/л* NH_3 и 3 *моль/л* CO_2. Смесь перемешивается 120 мин. при 38°, а затем нагревается до 55°. Mn высаживается в виде карбоната и с частично выщелоченной рудой отделяется от жидкости, промывается, сушится и нагревается на воздухе при 300°. Полученный продукт содержит 70% MnO_2. После размола получается деполяризатор, значительно более активный, чем исходная руда такого же помола. Полученная таким образом Mn_2O имеет ясно выраженную γ-структуру. Б. Герчиков

61187 П. Усовершенствование установки для электролитического получения двуокиси марганца. Дюфур, Веррон, Ле-Магоару (Perfectionnements apportés aux dispositifs pour fabriquer, par électrolyse, du bioxyde de manganèse. Dufour René, Verron Marcel, Le Magoarou Alphonse-Gabriel). Франц. пат. 1112567, 15.03.56

Усовершенствования относятся к установке для электролитич. получения MnO_2 и заключаются в том, что электролизер разделен по крайней мере одной диафрагмой из холста или пористого материала, на анодное и катодное пространства; для поддержания оптимального pH электролит отбирается из верхней части анодного пространства и подводится к нижней части катодного пространства, а из верхней части катодного пространства он подается в нижнюю часть анодного пространства. В качестве катода служат металлич. (Pb) гофрированные пластины или металлич. (Pb) полосы, установленные рядом на общем основании. Аноды состоят из электролитич. MnO_2 и изготовляются прессованием в формы под большим давлением пастообразной массы, состоящей из MnO_2 и сиропа $Mn(NO_3)_2$. После извлечения из формы анода сушатся при т-ре $\sim$180°. В анодную массу впрессовывается токопроводящая деталь для подвода тока. В качестве катода может использоваться спрессованный природный MnO_2, к которому добавляется порошкообразный уголь, придающий катоду достаточную электропроводность. Я. Матлис

61188 П. Электролизер для электролиза воды. Зданский (Water electrolyzer. Zdansky Ewald A.). Пат. США, 2739936, 27.03.56

Запатентован электролизер фильтр-прессного типа для электролиза H_2O при высоких т-рах (до 120°) и высоких давл. (20—50 *атм*). При таких т-рах напряжения снижаются до 1,7 *в* при $D = 1000$ *а/м*². Приме-

нение высоких давлений обеспечивает значительное уменьшение газонаполнения и связанного с этим уноса H_2O и уменьшения срока службы диафрагмы. Электролизер подпитывается водой, нагреваемой отходящими газами с 20 до 90—100°. Водород и кислород при этом охлаждаются до 30°. При резком снижении давления газов до 2 *атм* они охлаждаются с 30° до 0° и осушаются настолько, что дополнительной осушки не требуется. В. Ельцов

61189 П. Способ и устройство для получения высококонцентрированного каустика разложением амальгам (Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von hochkonzentrierten kaustischen Laugen durch Zersetzung von Amalgamen) [Solvay & Cie.]. Пат. ФРГ 940979, 29.03.56

Дополнение к пат. ФРГ 938966 (РЖХим, 1956, 72355). Конц. каустик получается благодаря более полному использованию теплоты разложения амальгамы путем теплообмена между выходящей из горизонтального разлагателя ртутью и подаваемой в него водой, для чего в крайнем отделении разлагателя имеются выступающие над поверхностью ртути металлич. тела с развитой поверхностью. Разлагатель разделен на ряд отделений, причем образующиеся в одном из отделений водяные пары конденсируются в другом, нагревая более крепкий щелок и ускоряя тем самым разложение амальгамы. Для полного переноса тепла из одного отделения в другое последние отделены друг от друга двумя перегородками так, что небольшое сечение прохода от одного отделения к другому достаточно только для протекания соответствующих кол-в р-ра, водорода и пара. Жидкость и газ выходят из отделения сверху и поступают в следующее отделение снизу. Каждое отделение почти полностью заполнено жидкостью. Предлагается также вариант разлагателя, в котором сочетается противоток разб. каустика и относительно разб. амальгамы с прямотоком крепкого каустика и более конц. амальгамы. Л. Кришталик

61190 П. Устройство для получения хромовой кислоты. Мюллер, Шнелль, Хильперт, Новак (Vorrichtung zur Herstellung von Chromsäure. Müller Wilhelm, Schnell Hermann, Hilpert Rudolf, Nowak Willy) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ, 954056, 13.12.56

Способ электролитич. окисления кислых р-ров солей Cr в H_2CrO_4 отличается конструкцией ячейки, в частности диафрагмы, расположенной горизонтально или под небольшим наклоном, а не вертикально. Ячейка, выполненная из Fe, состоит из двух частей. Нижняя часть, выложенная мягким Pb, служит анодным отделением. Она имеет трубу для выхода электролита и O_2 и несколько Pb-стержней, на которых лежит перфорированный Pb-анод. Со стороны, обращенной к диафрагме, на аноде расположено несколько Pb-стержней, выложенных стеклянной тканью, которые несут диафрагму из плавленого кварца или силикатного глинозема. Диафрагма расположена горизонтально или под углом от 10 до 45°. На диафрагме находятся изолированные околышки из синтетич. в-ва, напр. из мягкого поливинилхлорида, на которых лежит катод. Верхнее отделение ячейки, служащее катодным пространством, имеет трубу для впуска электролита и выхода H_2 и закрывается крышкой. Катод — сплав Pb с 4% Sb, обладающий ничтожной восстановительной способностью (мягкий Pb и сплав Pb-Sb с большим содержанием Sb имеют большую восстановительную способность). При наличии Sb в катодах ВТ уменьшается, достигая минимума при 4% Sb. Электролит протекает из катодного отделения в анодное. Время пребывания его в анодном отделении соответствует токовой нагрузке таким образом, что оно является 1—4-кратным от теоретич. кол-ва электричества для 100%-ного окисления. Степень окисления ~ 80—87% с ВТ 85—78% при непрерывном течении электролита. Напряжение на клеммах 3—3,2 *в* с расходом энергии 320—325 *квт* на 100 *кг* CrO_3. З. Соловьева

61191 П. Метод обработки металлов в солевом расплаве. Спенс (Salt bath system and method for treating metals. Spence Harry R.) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США, 2738293, 13.03.56

Патентуется метод травления металлов в расплавленной смеси NaOH, окислителя и KOH. В качестве окислителей могут применяться нитраты, бихроматы, манганаты, перманганаты и хлораты щел. металлов. После обработки в расплаве при т-рах 350—700° рекомендуется последующая обработка изделий в слабых р-рах H_2SO_4 и HCl. Приводятся составы смесей для травления различных марок сталей. И. Ерусалимчик

61192 П. Усовершенствование при электроосаждении меди. Пассал (Perfectionnements au dépôt électrolytique du cuivre. Passal Frank) [United Chromium]. Франц. пат. 1110033, 6.02.56

Способ электроосаждения Cu отличается тем, что водн. р-р пирофосфата Cu содержит добавку 2-меркаптобензимидазола и его производных, как амины и аминозамещ., в кол-ве 0,0005—0,5 *г/л* (преимущественно 0,001—0,02 *г/л*). Содержание Cu в электролите 7,5—45 *г/л*. Электролит содержит также HNO_3 в кол-ве 5—20 *г/л*, NH_3 1—3 *г/л* и щавелевую к-ту 15—30 *г/л* (или лимонную к-ту), которые улучшают работу электролита и качество Cu-осадка. pH р-ра 7,5—9,5 (оптимально 8,5), т-ра 20—70° (50—65°), $D_к$ 0,2—8 *а/дм²*. З. Соловьева

61193. Установка для нанесения гальванических покрытий. Шанли (Apparatus for electroplating. Shanley James J.) [National Steel Corp.]. Пат. США 2742417, 17.04.56

Патентуется установка для нанесения гальванич. покрытий на металлич. ленты различной ширины. Дан чертеж, схема установки и электрическая схема включения в цепь. Предлагается применять аноды максим. ширины, рассчитанные на покрытие наиболее широкой ленты. При изменении ширины покрываемой ленты передвижные аноды поворачиваются вокруг осей, что обеспечивает регулировку относительного расположения катода и анода. М. Левинзон

61194 П. Способ извлечения металлического натрия и кальция из электролитического шлама. Грубер, Гордон, Джермен (Recovery of sodium and calcium metals from electrolytic sludge. Gruber Bernard A., Gordon Emanuel, Jermain Robert A.) [Metal Hydrides Inc.]. Пат. США 2735668, 21.02.56

Способ извлечения металлич. Na и Ca из электролитич. шлама отличается конструкцией герметич. аппарата для отдельной дистилляции металлов. Аппарат состоит из вертикального дистилляционного приемника; конденсатора, соединенного с верхней частью приемника, расположенного наклонно, так что конденсирующийся металл под действием силы тяжести стекает из конденсатора через спускное отверстие, которое может открываться и закрываться герметичным вентилем; приспособления, присоединенного к этому отверстию для отдельного выпуска конденсирующихся металлов; приспособления для выпуска расплавленного шлама в дистиллятор без нарушения герметизации системы; приспособления для впуска инертного газа при атмосферном давлении, приспособления для уменьшения давления в системе, контроля и регулирования т-ры в конденсаторе и для

нагревания шлама в приемнике выше т-ры кипения Na, но ниже т-ры кипения Ca. Вначале при атмосферном давлении в инертной атмосфере при этой т-ре отгоняется и конденсируется Na. После отгонки Na давление в системе уменьшается и начинает отгоняться Ca. З. Соловьева

61195 П. Электролизер для получения сплавов свинца со щелочными металлами. Паджитт (Electrolytic cell for alkali-lead alloy manufacture. Padgitt Frank L.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2742418, 17.04.56

Для произ-ва тетраэтилсвинца используются сплавы Pb-Na. Предложена конструкция электролизера для получения сплавов Pb со щел. металлами электролизом хлоридов. Закрытый горизонтальный электролизер разделен опущенными сверху вертикальными перегородками на три камеры: подготовительную, где происходит расплавление загружаемых материалов, собственно электролизную и приемник для готового сплава. Графитовые аноды введены сквозь верхнюю крышку. Катодом служит Pb, расположенный на железном поддоне, через который отводится ток. Хлор удаляется из электролизной камеры по трубе. Pb и твердый электролит после расплавления перетекают из подготовительной в электролизную камеру, катодный сплав сливается отсюда через порог в приемный карман. В. Машовец

61196 П. Разделение различных жидкостей пористой диафрагмой, например при проведении электролитических измерений. Шрётер (Poröses Trennelement als Diaphragma zur Trennung verschiedener Flüssigkeiten z. B. bei Durchführung elektrischer Messungen mittels Elektroden. Schröter William). Пат. ГДР 11641, 11.05.56

Пористая диафрагма для разделения различных жидкостей, напр. при проведении электролитич. измерений (измерение pH), представляет собой круглый или плоский глиняный штифт диам. 6—8 *мм* и длиной 12 *мм*, впаянный в трубку из иенского стекла, так что образуется плотная для жидкости, но проводящая ток стеклянная часть аппарата. З. Соловьева

См. также: Электроосаждение Bi 60230; Ni 60231. Анодные окисные пленки 60236, 60237. Окрашивание анодных пленок 62154

КЕРАМИКА
СТЕКЛО. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

61197. Изучение равновесия фаз в системе Fe_2O_3—Al_2O_3 на воздухе и при давлении кислорода, равном 1 *атм*. Мутан, Джи (Phase equilibrium studies in the system iron oxide — Al_2O_3 in air and at 1 atm. O_2 pressure. Muan-Arnulf, Gee C. L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 6, 207—214 (англ.)

Методом закалки изучена диаграмма состояния системы Fe_2O_3—Al_2O_3 в интервале 1085—1725°. Для идентификации фаз применяли рентгенофазовый анализ и исследование образцов под микроскопом в проходящем и отраженном свете. В образцах, закаленных при т-ре < 1650°, определяли содержание Fe хим. анализом. Закалку образцов производили в печах с нагревателями из сплавов Pt с 20% Rh (до 1650°) и с 40% Rh (до 1725°) в Pt-тиглях. Т-ру измеряли термопарой (до 1650°) и оптич. пирометром (> 1650°). В системе были обнаружены следующие фазы: твердый р-р корунда в гематите; твердый р-р гематита в корунде; фаза $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$, в которой растворяется 3—4% Fe_2O_3 или Al_2O_3; шпинель, представляющая собой твердый р-р магнетита ($FeO \cdot Fe_2O_3$) и герцита ($FeO \cdot Al_2O_3$) с избытком Fe_2O_3 или (и) Al_2O_4. Прямой синтез фазы $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ невозможен < 1318°. Однако предполагается, что эта фаза устойчива при т-ре < 1318°. Система $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ является двойной, если в ней существуют фазы: твердый р-р корунда в гематите; твердый р-р гематита в корунде; фаза $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$, в которой растворяется 3—4% Fe_2O_3 или Al_2O_3. С повышением т-ры происходит диссоциация гематита и образование шпинели. Т-ра превращения чистого гематита в магнетит на воздухе и при давлении O_2 1 *атм* соответственно, 1390 и 1455°. Фаза $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ распадается на шпинель и твердый р-р гематита в корунде при 1410° на воздухе и 1490° при давлении O_2; равном 1 *атм*. С появлением шпинели систему Fe_2O_3—Al_2O_3 правильнее рассматривать как тройную. Отмечается, что изменение давления O_2 от 0,21 до 1 *атм* практически не сказывается на т-ре ликвидуса системы. В. Кушаковский

61198. Промышленное использование кремнезема в Северо-Западном районе США. Мюллер (Industrial silica in the Pacific Northwest. Mueller Edward E.), Trend Engng Univ. Wash., 1957, **9**, № 1, 22—25, 32 (англ.)

Обзор. Рассмотрены свойства, области применения, основные технич. требования и масштабы потребления SiO_2 в различных отраслях пром-сти Северо-Запада США. Помещены ранее опубликованные диаграммы Сосмана с новой классификацией модификаций SiO_2 при нормальных и сверхвысоких давлениях (до 100 *кбар*). Годовое потребление SiO_2 (преимущественно, в виде весьма чистых кварцевых песков) на 8 з-дах составляет (в тыс. *т*): стекольная пром-сть 70, произ-во ферросилиция 65, произ-во SiC 50, всего ~200. В. Злочевский

См. также: Анализ глин и карбонатов 60091

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

61199. Достижения в области керамики за 1955 год. Часть 1. Рейнхарт (Fortschritte der Keramik im Jahre 1955. 1. Teil. Reinhart Friedrich), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, 6, № 10, 348—352 (нем.; рез. англ., франц.)

61200. Исследования и развитие в области тонкой керамики. Хёйбах, Штаух (Forschungen und Entwicklungen auf dem Gebiete der Feinkeramik, Heubach Joachim, Stauch Erich), Silikattechnik, 1957, **8**, № 2, 50 (нем.)

Обзор работ, проводившихся в ГДР в 1956 г. С целью выработки стандарта на основные виды керамич. сырья были подробно изучены составы и свойства 100 видов каолинов, глин и полевошпатовых песков. Продолжались работы по разработке огнеупорного припаса на основе карборунда, работы по улучшению керамич. красок и совершенствованию техники их нанесения. В области технич. керамики отмечается переход на применение вместо талька синтетич. $MgSiO_3$, повысившего механич. прочность стеатитовой керамики и снизившего ее диэлектрич. потери. В Хермсдорфе вместо Tempa T разработан новый вид конденсаторной керамики Tempa B, не содержащий соединений La. Продолжались работы в области ферритов с высокой магнитной прони-

цаемостью, термически стойкой керамики и фарфора-дуролана с повышенной механич. прочностью. С. Т.

61201. **Научное совещание керамиков в Клемсоне. Берк** (Basic science division meets at Clemson College. Burke J. E.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 12, 484—485 (англ.)

На совещании отдела основных наук Американского керамич. общества были представлены доклады по следующим вопросам: определение кристаллич. структур, термич. свойства, фазовые равновесия, механич. свойства, кинетика р-ций, электрич. свойства. А. Говоров

61202. **Статистические данные по контролю качества керамических изделий. Уолс** (Statistical quality control. Walls L. J.), Ceramic Age, 1956, 68, № 5, 22—25, 29—30 (англ.)

61203. **Керамика под напряжением сжатия. Уоршоу** (Pre-stressed ceramics. Warshaw Stanley I.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 1, 28, 30 (англ.)

Существует 2 способа изучения сжатого состояния керамики: измерением напряжения при различной усадке и контролем напряжения при различных коэф. расширения. Автором применялся 1-й способ изучения напряжения, для чего в гипсовую форму заливалась тощая фарфоровая масса и после отложения определенного слоя излишний шликер сливался, а форма наполнялась другой более жирной массой, которая образовывала внутри сердцевину. Во время сушки и обжига от бо́льшей усадки внутреннего слоя внешний слой оказывался в состоянии сжатия, величина которого находилась в прямой зависимости от толщины внешнего слоя. Прочность на разрыв, достигая определенного оптимума, при толщине внешнего слоя в ~26 *мм* падала с дальнейшим увеличением его толщины. С. Туманов

61204. **Поведение керамического изделия под циклической нагрузкой. Мидзусима, Напп** (Behavior of a ceramic under cyclic loading. Mizushima John S., Knapp William J.), Ceram. News, 1956, 5, № 12, 26—29, 36 (англ.)

Авторы пытались установить, показывают ли керамич. изделия, подвергнутые циклич. нагрузке (ЦН), подобно металлам, явление усталости при комнатной т-ре. Из корундовой массы были приготовлены образцы подходящей формы и обожжены при 1450° до водопоглощения 7%. Эти образцы подвергались при комнатной т-ре циклич. нагрузкам на изгиб, на аппарате Кроуза, обычно применяемом для определения усталости металлов. Образцы, закрепленные на одном конце, подвергались изгибающим усилиям путем приложения на другой конец силы, действующей поочередно в двух противоположных направлениях и вызывающей равные, но противоположные изгибы образца. Кол-во таких циклов было 1725 в 1 мин. Полученные в этих условиях цифры сопротивления на изгиб не показали определенной зависимости от общей продолжительности ЦН. Но < 500 циклов ни один образец не сломался. Средняя величина измерений сопротивления ЦН оказалась приблизительно на 22% ниже средней величины сопротивления статич. нагрузки на изгиб. Авторам не удалось ни уточнить причину снижения сопротивления в условиях ЦН, ни проследить процесс самого излома. Библ. 14 назв. А. Говоров

61205. **Применение ультразвуковых волн для исследования керамических материалов. Яновский В. К., Кешишян Т. Н.** В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 546—555

Рассматриваются условия применения ультразвука (УЗ) для исследования керамич. материалов. Это применение затрудняется зернистостью, неоднородностью и пористостью этих материалов, вызывающих поглощение УЗ, вследствие вязкости, диффузного рассеяния, тепловых потерь и т. д. Для исследования УЗ пригодна только керамика с малой пористостью и малыми кристаллами, т. е. тонкая керамика. Затухание УЗ частоты порядка 5 *Мгц* может увеличиться в тысячи раз вследствие недожога фарфора. При определении модулей упругости керамич. материалов УЗ-импульсный метод имеет ряд преимуществ над звуковым: возможность производить измерения непосредственно на изделиях, быстрота измерений и подсчетов, точность в 1% и выше. Но отсутствие стандартного оборудования тормозит применение. Описывается установка, на которой произведены проверочные определения скорости звука в керамике и металле, давшие результаты расходящиеся с литературными данными на $\leqslant 5\%$. Изучена зависимость скорости звука и модуля упругости высокоглиноземистой керамики, от содержания SiO_2/Al_2O_3, а также исследованы образцы микролита, электрофарфора, стекол и т. д. Отмечено хорошее совпадение динамич. и статич. модулей упругости. В технологии керамики имеются также перспективы применения УЗ: УЗ-обработка твердых спеченных изделий и УЗ-дефектоскопия. А. Говоров

61206. **Метод испытания действия моющих растворов на надглазурную раскраску хозяйственной посуды. Отралек, Бейкон** (A method for testing the interaction of overglaze decorations with detergent solutions. Otrhalek Joseph V., Bacon Leslie R.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 11, 438—444 (англ.)

Описывается ускоренный метод определения действия моющих сред на надглазурную раскраску хозяйственной посуды под наименованием FB-2C, разработанный в эксперим. инженерной станции университета в Огайо (США) Хойгерманом и Болом. Принцип метода FB-2C состоит в сравнении по определенной условной шкале степени разрушения надглазурной окраски и обработанного моющими средами образца с необработанным образцом. Аппарат состоит из 4-*л* цилиндрич. из жароупорной стали стакана с крышкой, на который для обеспечения плотности прилегания кладется тяжелый по ее профилю железный кружок. Стакан помещается в термостат с кипящей водой. Образец помещается на спец. подставке, поддерживающей его на расстоянии 2,5 *см* от дна. В стакан наливается 3 *л* дистил. воды, в которую добавляется 0,05; 0,1; 0,25 и 1% моющих материалов (обычно кальцинированной соды). Стакан нагревается до 100° и эта т-ра поддерживается за весь период испытания, который дается для одного образца, 2, 4 и 6 час. Перед погружением в моющую среду образцы обезжиривают промывкой в ацетоне, затем в теплой дистил. воде, а после испытания с помощью белой чистой тряпки освобождают от моющей среды, затем промывают в горячей дистил. воде и сушат. Из многочисленных моющих сред обычно применяется 0,5%-ный р-р соды. Испытание методом FB-2C в течение 6 час. дает результаты, получаемые примерно после 137 циклов мойки в автоматич. моечных машинах. Приводятся результаты испытания различных красок с разными моющими средами разной конц-ии при длительности испытаний в течение 2, 4 и 6 час. С. Туманов

61207. **Микроскопическое наблюдение в процессе обжига посеребренных керамических поверхностей. Кейль, Офнер** (Die Beobachtung des Einbrennvorganges bei Poliersilber mit einem Hochtemperatur-Mikroskop. Keil Albert, Offner Gertrud), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 23, 539—541 (нем.)

При помощи высокотемпературного микроскопа автор наблюдал изменения поверхностной структуры слоев посеребрения на керамич. черепке в процессе их обжига вплоть до т-ры 900°. Этим способом удалось выявить, что маленькие добавки Rh препятствуют коагуляции зернышек металлич. Ag и улучшают равномерность покрова. Добавки Bi также оказывают влияние. А. Говоров

61208. **Пароувлажнение керамических масс. Ленц** (Heißaufbereitung keramischer Massen. Lenz Claus-Jürgen), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 18—19, 715—717 (нем.)

Сообщается о преимуществах пароувлажнения (ПУ) и результатах работ, полученных на з-дах произ-ва кирпича и черепицы. ПУ позволило отказаться от грубого размельчения глины вальцами и сократить сроки вылеживания. При произ-ве блоков срок вылеживания уменьшился до 24 час. Качество сырца улучшилось, а снижение процента брака повысило производительность машин на 20%. Приводится описание технологич. процесса с применением ПУ на черепичном з-де. ПУ рекомендуется проводить в бешикере и в случае недостаточной пластичности массы добавлять пар в мешалке. Расход пара на 1 *т* изделий 110 *кг*, расход условного топлива 19,8 *кг* на 1 *т* изделий. Рекомендуется мундштуки пресса увлажнять только паром. Преимущества ПУ керамич. масс при сушке сырца: сокращение срока сушки в камерных сушилках и в сушильных помещениях на 45%; возможность сушить сырец в зоне теплоизлучения печи, где т-ра воздуха > 60°; снижение сушильного брака на 44%. Временное сопротивление на сжатие повысилось на 53%, а прочность на изгиб на 17%. А. Мошкина

61209. **К вопросу о сушке кирпича. Фальке** (Beitrag zur Frage der Ziegeltrocknung. Falke Einar), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 20, 757—764 (нем.)

На основании известных положений теории сушки установлены следующие зависимости между скоростью агента сушки (АС) V, *м/сек*, и временем сушки H, *час*, живым сечением садки (ЖСС) A, *м²*, скоростью влагоотдачи $V_{ут}$, *кг/м² час*, длиной сушильного канала (ДСК) K, *м*, и скоростью продвижения зоны сушки W, *м/час*: $H = \text{konst}_1 / V^{0,15}$, $A = \text{konst}_2 / V$, $V_{ут} = \text{konst}_3 \cdot V^{0,15}$, $K = \text{konst}_4 \cdot V^{0,25}$; $W = \text{konst}_5 \cdot V$, где $\text{konst}_{1 \div 5}$ — постоянные для заданных т-р и относительной влажности АС. Анализ указанных зависимостей позволил установить, что при неизменных кол-ве и т-ре АС увеличение его скорости за счет уменьшения ЖСС должно сопровождаться увеличением ДСК, а повышение т-ры АС, наоборот, уменьшением ДСК и увеличением ЖСС. П. Беренштейн

61210. **Искусственная тяга при естественной сушке кирпича. Клен** (Künstlicher Luftzug in natürlichen Ziegeltrocknereien. Klen S.), Silikattechnik, 1956, 7, № 11, 473—474 (нем.; рез. русск., англ.)

Проведенными опытами установлено, что метод ускорения процесса сушки в естественных сушилках путем увеличения воздухообмена с помощью вентиляторов наиболее целесообразно применять в сушильных сараях с незначительным естественным потоком воздуха. Рекомендуется установка одного передвижного или нескольких стационарных периодически работающих аксиальных вентиляторов, воздушный поток которых должен быть направлен вдоль наибольшей поверхности испарения сырца. Для контроля за работой вентиляторов предлагается определять относительную влажность воздуха перед ними и после сушилки. Считается, что после увеличения относительной влажности воздуха на 10% можно отключить стационарные вентиляторы или переместить передвижной на новую позицию. При сильном ветре, во время дождя, а также ночью, вентиляторы должны отключаться полностью. Отмечается, что применение вентиляторов удорожает сушку, в связи с чем для каждого конкретного случая необходима предварительная оценка рентабельности такого метода повышения производительности сушильных сараев. Одновременно следует также учитывать чувствительность глин к сушке, отощая пластичные глины. П. Беренштейн

61211. **Искусственные сушилки в промышленности грубой керамики. Гофман** (Künstliche Trockenanlagen in der grobkeramischen Industrie. Hofmann W.), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 21, 801—808 (нем.)

Рассматриваются надпечные, камерные и туннельные сушила (С). Описан транспорт вагонеток из С в печь шибебюнами с гуммированными колесами по бетонной дороге без рельсов. Наиболее целесообразным источником тепла для сушки считается горячий воздух, отбираемый из печей, а также получаемый в спец. калориферах. Отмечается, что дымовые газы не могут использоваться, так как содержащаяся в них сернистая к-та вызывает выцветы на высушиваемом товаре и агрессивно действует на металлич. части вагонеток. Для отбора горячего воздуха из кольцевых печей рекомендуется устройство стационарных сборников теплого воздуха, соединенных отдельными трубами с отсасывающими отверстиями печи.

П. Беренштейн

61212. **Блоки из одной глины. Нефф** (All-clay block. Neff John M.), Frontier, 1956, 19, № 3, 4—7 (англ.)

Изложены результаты опытов одной из лабораторий США по разработке технологии произ-ва легковесных блоков (ЛБ) из глины или глинистых сланцев (для Саудовской Аравии). В виде отощителя используют вспученную глину, получаемую путем обжига на аглорешетках в смеси с углем или во вращающихся печах. Из спеков путем дробления и рассева получают крупку размером до 10 *мм*, смешивают ее с 10—20% сырой глины и добавляют воду до образования пластичной на ощупь массы. Из массы на вибростанке формуют ЛБ с тремя пустотами размером 200 × 200 × × 400 *мм* и обжигают их в туннельной печи. Свойства ЛБ: $\sigma_{сж}$ 70 *кг/см²*; вес блока 8,2—11,3 *кг* (0,5—0,7 *г/см³*); теплопроводность стены из ЛБ ~ 0,8 *ккал/м² град.* А. Леонов

61213. **О причинах возникновения трещин в кирпиче и мероприятия по их предотвращению. Волдре** (Struktuuripragude tekkimise pohjustest ja nende vältimise abinoudest keraamiliste telliste tootmisel. Valdre E.), Uue tehn. büll. ENSV Ehitusmaterjal. tööst. ministeerium. 1955, № 3, 5—18 (эст.)

61214. **Обжиг сырца формовочной и повышенной влажности в кольцевых печах. Никольский Н. В.,** Сб. тр. Респ. н.-и. ин-т местных строит. материалов, 1956, № 11, 125—136

Рассмотрены различные приемы обжига в кольцевых печах кирпича формовочной влажности (непосредственно после прессования) и повышенной влажности (после подсушки до 16—17%). Т. Ряховская

61215. **Применение силиконов в кирпичной промышленности. Амрейн** (Die Verwendung von Silikonen in der Ziegelindustrie. Amrein E.), Schweiz. Tonwaren-Ind., 1956, 59, № 10, 8—12 (нем.)

Для придания стенам зданий водонепроницаемости к штукатурке следует добавить 2—3% метилсиликоната калия (2—4%-ного водн. р-ра). Для оклейки обоями силиконизованной штукатурки к клею нужно добавить 1—2% летучей смачивающей жидкости, напр., метилциклогексана. Обработкой поверхности кирпичной кладки или штукатурки 1,6%-ным р-ром силикона можно предотвратить возможность появления выцветов. Обработка р-ром силикона черепицы со всех сторон повышает ее морозостойкость. Т. Ряховская

61216. Новый вид сырья для производства фаянсовых облицовочных плиток. Полуэктова Е. Ф., Научн. зап. Львовск. политехн. ин-т, 1956, № 41, 103—110

Приводятся характеристики высокопластичной бентонитовой глины горбского месторождения и береговского каолина, отличающегося высоким содержанием тонкодисперсного кварца. Этот каолин в сочетании с горбской глиной рекомендуется использовать для изготовления облицовочных плиток. Приводятся составы и характеристики 3 опытных масс. С. Туманов

61217. Предел прочности огнеупорных материалов при сжатии. Конопицкий, Лоре (Die Kaltdruckfestigkeit feuerfester Baustoffe. Konopicky Kamillo, Lohre Wilhelm), Tonind.-Ztg, 1956, 80, № 17—18, 288—292 (нем.)

В исследовательском Ин-те огнеупоров (Бонн, ФРГ) была проведена работа по определению зависимости $\sigma_{сж}$ шамотных огнеупоров (ШО) (кл. AI), сводового динаса (Д), магнезита (М) и 3 видов хромомагнезита (ХМ) от условий его определения. Результаты исследования показали: а) увеличение отношения d/h, где d — диаметр, h — высота образца, ведет к повышению значений $\sigma_{сж}$; б) увеличение объема образцов повышает значение $\sigma_{сж}$; в) миним. $\sigma_{сж}$ получается при скорости нарастания нагрузки 10 *кг/см²·сек*, максим. — для ШО при 20 *кг/см²·сек*, для Д — при 30 *кг/см²·сек*; г) значения $\sigma_{сж}$ снижаются, если при испытании применяются прокладки между штемпелем и образцом: при картоне на 2—8%, дереве 10—20%, графите — 40% и резине на 40—60%. В Институте и в лабораториях 8 огнеупорных з-дов была проверена также возможность определения $\sigma_{сж}$ ШО, Д, М и ХМ без спец. выпиливания образцов на целых кирпичах (или полукирпичах) при помощи штемпелей, диаметр которых равен толщине кирпича. Характер разрушения образца при этом испытании не отличается от такового при использовании цилиндрич. образца. Значения $\sigma_{сж}$ ШО до 300 *кг/см²* мало отклоняются от значений $\sigma_{сж}$ по стандартному методу, но лежат несколько выше. С увеличением значений $\sigma_{сж}$ ШО разброс возрастает. Значения $\sigma_{сж}$ для М дают сравнимые результаты до 500 *кг/см²*. Хорошее совпадение результатов стандартного метода и метода целого кирпича позволяет рекомендовать последний для производственного контроля $\sigma_{сж}$ легковесных огнеупоров, ШО и Д. По ХМ совпадения данных не получено. Т. Ряховская

61218. Опыты изготовления огнеупоров с высоким содержанием муллита. Рихтер (Versuche zur Herstellung hochmullitisierter Steine. Richter W.), Euro-Ceramic, 1957, 7, № 1, 4—6 (нем.; рез. англ., франц.)

Изложены результаты опытов по получению огнеупоров с высоким содержанием муллита (М) из смеси каолина, огнеупорной глины и обожженной технич. Al_2O_3. Массы изготовляли мокрым или полусухим способом и обжигали при 1350—1710°. После обжига на 1350° М в массах обнаружено не было; при 1580° содержание М достигло 40%. После мокрого помола шихты из 45% обожженной Al_2O_3 + 10% каолина + 45% огнеупорной глины, сухого прессования образцов и после обжига их на 1520° удалось довести содержание М до 53%. Использование в качестве добавки обожженной Al_2O_3 давало лучшие результаты, чем гидрата глинозема. Огнеупоры с содержанием М до 82% были получены в следующих условиях: в состав шихты вводили глины с природными минерализаторами ($CaSO_4$ и TiO_2), способ формовки пластичный с 5-суточным перемешиванием массы, обжиг на 1480°. В. Злочевский

61219. Анализ состава огнеупорных глиноземистых минералов. Лю Чан-лин (耐火黏土的礦物組成分析. 劉長齒), 地質知識, Дичжи чжиши, 1955, № 12, 30—33 (кит.)

61220. Получение и применение ковшевого и сталеразливочного припаса из сильно песчанистых глин. Рихтер (Die Herstellung und Verwendung von Pfannensteinen und Stahlwerksverschleißmaterial aus stark sandhaltigen Tonen. Richter W.), Euro-Ceramic, 1957, 7, № 2, 36—37 (нем.; рез. англ., франц.)

На металлургич. з-де Риза были проведены опыты по изготовлению ковшевого кирпича из клебзанда (сильно песчанистых огнеупорных глин) с содержанием 77—91% SiO_2 и 6,3—17,1% Al_2O_3. Опыты оказались удачными, и футеровка 60-*т* ковшей выдержала в среднем 22 плавки против 20 плавок для шамотной футеровки. Основной причиной хорошей стойкости полукислой футеровки явилось наличие в связке клебзанда размягчающейся огнеупорной глины. Для сифонных изделий с успехом были применены хвосты с каолиновой ф-ки на связке из монтмориллонитсодержащей огнеупорной глины. Литник был гладким блестящим; т-ра обжига сифона 1280°. С. Глебов

61221. О разрыхлении огнеупоров под влиянием окислов железа и щелочей. Тройер (Zur Kenntnis des Eisenoxyd- und Alkaliburstings an grobkeramischen Baustoffen. Trojer F.), Radex Rundschau, 1956, № 4—5, 189—196 (нем.; рез. англ., франц.)

Микроскопическое изучение под отраженным светом аншлифов хромомагнезитовых кирпичей показало наличие трещин в зернах хромита. Эти трещины способствуют проникновению окислов Fe в зерна и разрыхлению кирпича вследствие образования твердых р-ров магнетита с хромитом. Определяя под микроскопом кол-во трещин и поверхностей зерен, приходящихся на 1 *мм* шлифа, автор нашел, что оно пропорционально степени разрыхленности соответствующих образцов после воздействия чистой окиси Fe при нагреве на 1575°. Микроскопич. изучение образцов шамотного огнеупора, разрыхленного при 1200—1300° в регенераторах мартеновских печей под действием щелочей, принесенных газами, показывает на зернах шамота наличие трещин, подобных предыдущим. А. Говоров

61222. Испытание доменного кирпича на термостойкость. Баб (Spalling tests on blast furnace brick. Baab K. A.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 1, 14—17 (англ.)

Экспериментально проверено положение о необходимости полного просушивания огнеупорной кладки доменной печи перед задувкой. Испытаниями термостойкости (Т) на панели 450 × 530 × 920 *мм*, имитирующей стену доменной печи, показано, что влага, содержащаяся в кладке, не оказывает вредного действия на Т доменного кирпича (ДК), если нагревание печи производится со скоростью 40—55° в 1 час. Полученный результат опровергает распространенное мнение о необходимости интенсивной просушки кладки печи перед задувкой. Показано также, что влага из кладки удаляется как через холодную, так и, главным образом, через нагреваемую сторону без повышения давления при быстром парообразовании. Это не является справедливым для настоящей доменной печи, горячая сторона кладки которой закрыта расплавленным чугуном и настылью шлака, а наружная сторона заключена в герметичный кожух. Для удаления влаги при задувке рекомендуется предусматривать отверстия в кожухе горна. Предложена видоизмененная панельная методика испытания ДК на Т, заключающаяся в нагревании 2 панелей до 1400° за 3 часа при интервалах 1, 2, 5 и 10 мин., а затем 12 циклов по 10 мин. нагревания

и охлаждения. Методика дала возможность ясно разделить 10 видов ДК по Т. А. Черепанов

61223. Контроль распределения малых добавок радиоактивного кальция в пластичных массах. Левинтович Э. В., Люличев А. Н., Маргулис О. М., Шахтин Д. М., Огнеупоры, 1957, № 1, 29—31

Радиоактивный индикатор вводился в пластичные массы в виде р-ра $CaCl_2$, меченного радиоактивным изотопом. Для предотвращения миграции Са к поверхности при сушке массы производилось осаждение Са из р-ра содой или $(NH_4)_2C_2O_4$ с последующим дополнительным перемешиванием. Равномерность распределения Ca^{45} оценивалась на влажных набивных образцах по разбросу значений интенсивности излучения различных образцов. Хорошее распределение Ca^{45} достигается после 2—3-кратной переработки масс; пробы и образцы необходимо хранить в эксикаторе для предохранения их от подсыхания. В. Злочевский

61224. Исследование действия СаО на хромомагнезитовый кирпич. Нагаи, Судзуки, Ота (クロマグ質耐火煉瓦における石灰の行爲. 永井彰一郎, 鈴木一孝, 太田善造), 窯業協會誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, **64**, № 731, 247—254 (японск.; рез. англ.)

Исследовано влияние СаО на хромомагнезитовый кирпич (ХК) в службе при высоких т-рах. Под воздействием СаО ХК приобретает зональное строение, причем в реакционных зонах форстерит заменяется постепенно монтичеллитом и стеклом; кол-во стекла прямо пропорционально содержанию в ХК СаО. Изучено влияние кол-ва вводимой в состав ХК СаО (1—13%) на его свойства. От введения СаО пористость сначала увеличивается, а затем, по мере увеличения кол-ва СаО, снижается; $\sigma_{сж}$ сначала снижается с 450 (без СаО) до 150 *кг/см²* при 1% $Ca(OH)_2$, а затем увеличивается, достигая при 13% $Ca(OH)_2$ 503 *кг/см²*. Разбухание от действия окислов Fe при введении в ХК СаО уменьшается. В. Злочевский

61225. Пластичное формование изделий мономинерального состава с применением клейстера. Новиков А. Н., Огнеупоры, 1957, № 1, 12—21

Изложены результаты работ по использованию пластич. способа для формования изделий из непластичных окислов и карбидов путем применения как пластификатора мучного и крахмального клейстера (К). В результате изучения процесса клейстеризации муки и крахмала установлено, что наиболее вязкий К получается из картофельного крахмала на водн. 0,5%-ном р-ре NaOH. Приведены состав, свойства масс и готовых изделий из технич. Al_2O_3, плавленой MgO и SiC. Связность масс из Al_2O_3 на щел. крахмальном К заметно выше, чем на мучном, а при содержании крахмала 200—300 *г* на 1 *л* р-ра значительно превосходит связность огнеупорных глин. Вакуумирование массы (в цилиндре гидравлич. пресса) существенно улучшает качество изделий после обжига: повышается об. вес (для Al_2O_3 с 3,40 до 3,80), снижается газопроницаемость (с 10^{-7} до 10^{-11} *см³ см/см² сек см* вод. ст.). Приведена принципиальная схема технологич. процесса произ-ва труб из пластичных масс на К. Освещены специфич. особенности рекристаллизации карборунда в различных газовых средах. В выводах указано, что содержание крахмала в К может изменяться от 50 до 300 *г/л* в зависимости от степени измельчения материала. Для получения плотных изделий рекомендуется применять более сухие массы и изготовлять их на гидравлич. прессе с обязательным вакуумированием массы. Способ пластификации непластичных материалов путем добавки к ним К является универсальным, т. е., используя К, можно получать из тонкомолотых материалов (0—50 μ) пластичные массы, пригодные для переработки на мундштучных прессах, независимо от их хим. состава. А. Новиков

61226. Тридимитовый динас и возможности его производства. Барта, Шпичак (Tridymitový dinas a možnosti jeho výroby. Bárta Rudolf, Špičák Karel), Hutnické listy, 1955, **10**, № 12, 709—715 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Тридимитовый динас (ТД) выгодно отличается от кристобалитового меньшим (на ⅓) тепловым расширением, происходящим в две стадии, и бо́льшей областью стабильности (870—1470°). Кафедрой технологии силикатов в Праге рассмотрены теоретич. предпосылки кристаллизации тридимита и 4 способа произ-ва ТД; тридимитизация кристобалитового динаса, получение черного ТД путем ввода в шихту шлака, использование природных железистых кварцитов и внесение железистых и др. катализаторов, напр. бентонита. Для разработки технологии произ-ва ТД на з-де Баньска Бела были использованы криптокристаллич. железистые кварциты карьеров Шобов и Штрамбек как добавка к чистым кристаллич. кварцитам (жиранским). В результате получен ТД с высоким содержанием Т и следующими свойствами: уд. в. 2,33, об. в. 1,79 *г/см³*, кажущаяся пористость 21—23%, т-ра начала деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* 1660°. Подробно изложены данные литературы по вопросам ТД. Д. Шапиро

61227. Изготовление пористых огнеупорных керамических изделий. Рейнхарт (Herstellen poröser feuerfester keramischer Erzeugnisse. Reinhart F.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, **7**, № 9, 326—328 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор новейших патентов по вопросу произ-ва легковесных огнеупоров, в частности по способу введения в массу выгорающих добавок в виде древесных опилок, битуминозных углей или сланцев, торфа и др. и по способу вспучивающихся добавок (напр., диоксидисилоксана, $H_2Si_2O_3$, вермикулита и др.) или хим. газообразования в жидкой среде. Т. Ряховская

61228. Исследование некоторых факторов в производстве графитовых тиглей на углеродистой связке. Прасад, Муртхи, Сингх (Study of some factors in the production of carbon-bonded graphite crucibles. Prasad T. V., Murthy H. P. S., Singh Rabindar), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C)15**, № 11, 645—650 (англ.)

Изучено влияние рецептуры и технологич. факторов на свойства огнеупоров на основе смеси графита и SiC на углеродистой связке. Поведение связки исследовано на материалах, состоящих из (в вес.%): графита 0—80, SiC, 80—0, электродного пека 10, каменноугольной смолы 10. При нагревании образцов происходит пиролиз связки; при т-ре $\leqslant 400°$ потеря веса составляет 60%, а при 1200° 100%. Для образования глазури на поверхности изделий в шихту вводили добавку: 5 вес. % MnSi + 5 FeMnSi — 5. Образование глазурного покрытия на поверхности изучали на образцах (в вес.%): 1) графит 17,5, SiC 52,5 и 2) графит 27,5, SiC 42,5 со связкой и добавками как выше указано. Образование хорошего глазурного слоя происходит после выдержки в печи в окислительной атмосфере в течение 1 час. при 1350°. Изучение влияния соотношения графит : SiC = 1 : 4,6 до 1 : 0,9 (при той же связке и добавках) на свойства образцов показало, что для получения достаточной прочности обожженных образцов отношение C : SiC должно быть ∼1 : 1,6. Введение небольшого кол-ва шамота (5—10%) благоприятно влияет на получение хорошего глазурного покрытия. В результате работы рекомендованы две шихты (I, II соответственно) для получения графито-карборундовых глазурованных тиглей состава: (в вес.%): мадагаскарского графита 17,5 и 27,5, SiC 42,5 и 37,5, шамота 10 и 5, MnSi 5 и 5, FeMnSi 5 и 5, каменноугольной смо-

ды 10 и 10, электродного пека 10 и 10. Свойства обожженных масс: $\sigma_{из}$ 100; 68 *кг/см²*, $\sigma_{сж}$ 82; 81 *кг/см²*, кажущаяся пористость 18; 19%. В. Злочевский

61229. Получение сверхпрочного корунда. Павлушкин Н. М., Стекло и керамика, 1956, № 11, 19—23

Описывается история создания спеченного корунда и особенности немецкого (дегуссит) и советского (микролит) способов его произ-ва. Указываются особенности технологии корундового микролита: измельчение α-модификации технич. Al_2O_3 до среднего размера зерен 0,5—0,75 μ с последующим обогащением полученного продукта; введение в высушенный порошок Al_2O_3 0,5—1,0% модифицирующей добавки в виде MgO с последующей пластификацией и прессованием полученной смеси; спекание смеси при 1750° с выдержкой 5—10 мин. в области температурного максимума. Микролит состоит из кристаллов размером 1—3 μ, его сопротивление изгибу составляет 50—59 *кг/мм²*. Рассматривается механизм спекания порошка корунда. Указывается на три способа управления процессом рекристаллизации: дисперсность исходного материала, модифицирование рекристаллизации с помощью малых добавок, температурный фактор. В результате изучения влияния дисперсности на спекание корунда установлено, что для получения тонкокристаллич. материала следует использовать порошки высокой, но не чрезмерной дисперсности. Изучено влияние добавок всех практически доступных элементов периодич. системы. MgO является наиболее эффективным замедлителем кристаллизации. Исследовано влияние различных режимов обжига на процесс спекания: обжиг проводился до 1580—1820° с выдержками от 1 до 300 мин. Установлено, что свойства высоко и короче обожженного корунда выше, чем свойства корунда низко и длительно обожженного. Г. Масленникова

61230 П. Обработка бентонитовых глин. Ратклифф (Treatment of bentonitic clays. Ratcliffe George L.) [National Lead Co.]. Пат. США 2724696, 22.11.55

Для повышения способности бентонитовых глин (БГ) к набуханию предложено обрабатывать молотые БГ р-ром $NaMnO_4$, $KMnO_4$, NH_4MnO_4 или $Ca(MnO_4)_2$ в кол-ве 0,1—1,0% соли от веса БГ. Добавку вводят в сухую БГ, которая после замачивания ее водой для получения суспензии дает выход последней на 30—50% более, чем необработанный. Особенно хорошие результаты дает добавка $NaMnO_4$. Лишь в том случае, если используются чисто Ca-бентониты, более полезной является их предварительная обработка 2—4% Na_2CO_3 вместо $NaMnO_4$. С. Глебов

61231 П. Метод сушки и прокаливания или прокаливания и спекания (Method of drying and roasting or roasting and sintering) (Metallges. A.-G.), Англ. пат. 709845, 2.06.54

Огнеупорные силикаты, окислы, карбонаты, глины, смесь песка с CaO и другие тугоплавкие материалы предложено подвергать агломерации в смеси с коксовой мелочью и возвратом недожога шихты из нижнего слоя агломерата. В виде примера описана агломерация цементной смеси: тонкомолотую сырьевую смесь увлажняют 16,5% воды, добавляют ~25% сухой смеси, получают гранулы с влажностью ~11,5%, размерами ~8 *мм* и сушат. Обжиг сухих гранул в смеси с 8% коксовой мелочи производят на агломерационной решетке с зажиганием смеси сверху; толщина обжигаемого слоя ~30 *см*, из которых 5 *см* занимает нижний слой, состоящий из возврата без добавки топлива и 25 *см* верхний слой — из гранул и возврата (1 : 1) с добавкой 8% коксовой мелочи. С. Глебов

61232 П. Способ изготовления динаса. Кратцерт (Verfahren zur Herstellung von Silikasteinen. Kratzert Jakob) [Didier-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 950832, 18.10.56

Предложен способ изготовления динаса и набивных масс из кремнистых пород (КП), куски которых покрыты коркой $CaCO_3$, обычно очень крепко держащейся на кварце. Содержание CaO в таких КП доходит до 3% и обычными способами их переработать в динас не удается. Куски КП прокаливают при 900—1000°, затем обрабатывают водой, причем CaO гасится, после чего ее удаляют отмучиванием. Далее КП подвергают помолу, добавляют связку, прессуют динас, сушат и обжигают по режиму: подъем т-ры до 1000°, выдержка 8—10 час., подъем т-ры до 1250°, охлаждение. Полученный динас содержит преимущественно тридимит. М. Маянц

61233 П. Обожженные огнеупорные изделия с использованием в шихте в качестве основного компонента плавленного муллита. Рос (ムライト質熱鎔融耐火物を原料とする燒成耐火物の製造法. ロス ドナルドヽダブリュー) [旭硝子株式會社, Асахи гарасу, карусики кайся]. Японск. пат. 3082, 9.05.55

Рекомендуется способ изготовления высокоглиноземистых огнеупорных изделий литьем из водн. шликера, состоящего из (в вес. %): молотого электроплавленного муллита >33, технич. $Al_2O_3 < 52$, глины огнеупорной 15; добавка Na_2CO_3 + вода. Соотношение муллит : Al_2O_3 меняют в зависимости от требумой огнеупорности изделий. Зерновой состав отощающих материалов должен быть (в вес. %): зерен 4,76—0,84 *мм* 20—22, зерен 0,84—0,15 *мм* 17, зерен 0,150—0,044 *мм* 9, мельче 0,044 *мм* 54—52. Шликер хорошо размешивают, подвергают вакуумированию, затем из него отливают изделия, сушат и обжигают. С. Вонсевер

61234 П. Способ изготовления огнеупорных материалов, в частности для литейных форм. Эмблем, Медоукрофт, Стокуэлл (Verfahren zur Herstellung feuerfester Materialien, insbesondere aus solchen bestehender Gußformen. Emblem Harold Carton, Meadowcroft Arthur Edward, Stockwell George Eric) [Monsanto Chemical Ltd.]. Пат. ФРГ, 926655, 21.04.55

Предложено изготовлять огнеупорные изделия различной конфигурации литьем, с применением в качестве связующего этилсиликата (I) такого состава, при дистилляции которого под атмосферным давлением, без существенного возврата, до образования клеевидного остатка перегоняется 8—16, оптимально 12 об.% при т-ре до 180°, и 39—55, оптимально 48 об.% выше 180°. Содержание HCl в I должно быть < 0,1, преимущественно 0,07 вес. %. Изготовление огнеупорных изделий состоит из следующих операций. Приготовляют смешением р-р 16 *см³* денатурированного технич. 93,5%-ного спирта и 12 *см³* водн. р-ра HCl с содержанием 0,6 *г* HCl в 1 *л* и затем добавляют 76 *см³* I. Смесь встряхивают в закрытой широкогорлой колбе до просветления и оставляют стоять 1 час. Затем добавляют еще 60 *см³* I. Р-р применяют для связывания наполнителя, напр. (вес.%): шамота 72,5, алюмосиликата (глины) 27,25, MgO 0,25. 85 *г* наполнителя замешивают на 25 *см³* I-р-ра. Смесь заливают в форму, стенки которой смазаны вазелином, и выдерживают ~2,5 час. до гелеобразования. Вынутое из формы изделие обжигают. Особенно удобен описанный способ для изготовления литейных форм для прецизионных отливок по восковой модели. А. Леонов

61235 П. Вакуумный ленточный пресс для обработки пластичных керамических масс. Гилов (Vakuumstrangpresse zum Aufbereiten plastischer keramischer Massen. Gielow Christian) [Soest-Ferrum Apparatebau G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 939677, 1.03.56

Вакуумный ленточный пресс для изготовления пластичных керамич. масс снабжен общим валом, который

имеет шпеки в камере предварительного сжатия и в вакуум-камере (ВК). Между камерой предварительного сжатия и ВК находится кольцевое отверстие. Камера предварительного сжатия снабжена приемной коробкой, в которой находятся лопасти, перемешивающие массу. В приемной коробке находится кольцевая заслонка, предупреждающая переполнение коробки формовочной массой. Кольцевое отверстие имеет размеры, обеспечивающие непрерывное поступление формовочной массы в ВК. Лопасти шнека, находящегося в ВК, имеют конич. форму и косо зазубрены.

Н. Плотников

61236 П. **Туннельная печь. Бенишке** (Durchlauföfen. Benischke Fridolin) [Siemens-Schuckertwerke. A.-G.]. Пат. ФРГ 953592, 6.12.56

Предлагается туннельная печь, работающая при различных т-рах, особенно при 850° и выше, причем в каждой температурной зоне обеспечивается максим. к. п. д. печи. Обжигаемый материал поступает в печь на вагонетках или в коробах, укрепляемых на спец. направляющих, установленных на вагонетках. При работе в зоне высоких т-р рельсовые пути для вагонеток футеруются керамич. плитами и т. п. Е. Штейн

См. также: Определение солей щел. мет. в силикатах 60875

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. П. Горелкина, С. П. Иофе*

61237. **Стеклообразование. Винтер** (Glass formation. Winter A.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 2, 54—58 (англ.)

Способность к стеклообразованию, т. е. способность давать связи, приводящие к образованию стеклообразной сетки, находится в зависимости от местоположения элемента в периодической системе. Напр., SO_3 и SeO_3, S и Se, Se и Te, смешанные в определенном соотношении, образуют стекла. Элементы VI группы образуют бинарные стекла с элементами III, IV и V групп. Бинарные стекла могут быть также образованы сочетанием элементов VII группы (F, Cl, J или Br) и элементов одной из групп — II, III и IV или редкоземельных. Легкость, с которой может быть получено стекло, зависит от скорости охлаждения, необходимой для образования стекла, и ширины зоны расстекловывания, определяющей возможность поддержания расплава в стеклообразном состоянии. Наиболее легко дают стекла сочетания элементов групп VI—VI, далее идут сочетания V и VI, IV и VI, III и VI групп. Стекла, представляющие собой смесь 2-атомных стеклообразующих соединений, напр. SiO_2 и B_2O_3, As_2S_5 и As_2Se_5, а также стекла из смеси стеклообразующих 2-атомных соединений и элемента-стеклообразователя (напр., S_2C и S), дают стеклообразующую сетку независимо от колич. соотношения компонентов. Стекла из смеси 2-атомных стеклообразующих и нестеклообразующих соединений, напр. SiO_2 и Na_2O, образуются только в том случае, если содержание Na_2O не превышает 60% по весу. А. Бережной

61238. **Не является ли стекло своеобразным коллоидом? Мельниченко Л. Г.** В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 302—303

Изложены соображения относительно возможности трактовки стекла как своеобразного коллоида. См. также РЖХим, 1956, 75661; 1957, 36674. Н. Павлушкин

61239. **Соотношение между кислотностью и основностью в стекольных системах. Новое представление о кислотности — основности, применимое к жидким системам, расплавам солей, стеклам и твердым веществам. II часть. Уэйл** (Acid-base relationship in glass systems. A new acid-base concept applicable to aqueous systems, fused salts, glasses, and solids. II часть. Weyl W. A.), Glass Ind., 1956, **37**, № **6**, 325—331, 336, 344, 350 (англ.)

Кислотность системы — свойство, обратно пропорциональное степени защищенности ее катионов. Представления о соотношении между кислотностью и основностью нашли широкое распространение в стекольной технологии, так как с ними связаны 2 важных свойства расплавленных силикатов: хим. устойчивость и склонность к стеклообразованию или расстекловыванию. Хим. устойчивость щелочно-силикатных стекол является функцией их кислотности. Увеличение отношения кол-ва кремнезема к кол-ву щел. окислов улучшает хим. стойкость этих стекол, но введение CaO является гораздо более эффективным, чем увеличение содержания SiO_2. Даже очень кислое стекло состава 85% SiO_2 и 15% K_2O легко разрушается водой до тех пор, пока не будет произведено замещение 15% SiO_2, нерастворимого в воде, на 15% CaO, которая растворяется в воде, и не будет получено устойчивое стекло. Чистый натриевый силикат, содержащий 85% SiO_2, был бы неприменим в качестве оконного стекла, но замещение 15% SiO_2 на 15% CaO дает удовлетворительное стекло. На основании этих и других данных автор приходит к парадоксальному выводу о том, что CaO, MgO или BaO, которые общепринято считать основными окислами, являются сильными к-тами, если вводятся в щел. силикаты или бораты. При этом их кислотность даже больше кислотности SiO_2 и B_2O_3. Автор объясняет это следующим образом. Натриево-силикатное стекло содержит в основном 2 типа ионов O^{2-}. Каждый из ионов O^{2-} первого типа полностью принадлежит 2 тетраэдрам SiO_4 — это так называемые «мостикообразующие» ионы O^{2-}. Каждый из ионов O^{2-} 2-го типа может принадлежать только одному тетраэдру SiO_4 и быть нейтрализованным щел. ионом. Изменение отношения щелочи к кремнезему влияет только на соотношение числа «мостикообразующих» ионов O^{2-} к числу ионов O^{2-}, не образующих мостики, но не влияет на их поляризуемость. Такое стекло содержит два типа анионов, один из которых, с низкой поляризуемостью, уплотнен 2 соседними ионами Si^{4+}, а другой обладает более высокой поляризуемостью. Добавка CaO к такой системе вводит новый катион с зарядом, равным 2, и координационным числом 6 или выше. Каждый ион Ca^{2+}, вводимый в расплав, доставляет только один поляризуемый ион O^{2-}, но в то же время связывает по меньшей мере 6 ионов O^{2-}. Со структурной точки зрения ионы O^{2-} группы $Si^{4+}O^{2-}Na^{+}$ превращаются в ионы O^{2-}, которые уплотняются еще и ионом Ca^{2+} в дополнение к поляризующему действию ионов Si^{4+} и Na^{+}. Вследствие этого степень защищенности катионов из-за недостатка ионов O^{2-} уменьшается, кислотность системы повышается, хим. устойчивость улучшается. Часть I см. РЖХим, 1957, 23889. А. Бережной

61240. **Установление равновесных состояний в стеклах в интервале температур от комнатной до 100°. Шёнборн** (Gleichgewichtseinstellungen in Gläsern zwischen Raumtemperatur und 100° C. Schönborn Herbert), Silikattechnik, 1955, **6**, № 9, 367—371 (нем.)

Исследовалось повышение и понижение точки нуля (ТН) различных термометрич. стекол при старении их в интервале т-р от комнатной до 100° в течение ~10 лет. Изменение уд. объема стекла было пропорционально наблюдавшемуся изменению ТН. Для опытов были взяты в основном плохие в термометрич. отношении стекла, содержавшие одновременно окислы K и Na. Скорость изменения ТН при старении свеже-

приготовленных термометров увеличивалась с повышением т-ры выдержки. Установлено, что повышение ТН термометрически хороших стекол подчиняется простому закону: $\sqrt{\Delta} = A \cdot \lg t + B$, в то время как понижение ТН следует закономерности: $\Delta^2 = A \cdot \lg t + B$, где Δ — повышение или понижение ТН, t — время, A и B — константы, зависящие от состава стекла и т-ры. А. Бережной

61241. Качественный метод определения коэффициента термического расширения стекла в заводских условиях. Варма (A qualitative method for determining the thermal expansion of glass in commercial practice. Varma S. P.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1956, 3, № 4, 181—182 (англ.)

Метод состоит в вытягивании двухслойной нити из стекол с известным и определяемым коэф. линейного расширения (α). При охлаждении нить изогнется в сторону стекла с бо́льшим значением α. Зная радиус кривизны и толщину двойной нити, можно подсчитать разность коэф. расширения между стандартным и исследуемым стеклами, а отсюда и α исследуемого стекла с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-7}$. Ю. Шмидт

61242. Стекла фирма General Electric. Линдрот (Glaset och General Electric i USA. Lindroth Stig), Glastekn. tidskr., 1957, 12, № 1, 13—14 (шведск.)

Описаны составы и свойства натриево-кальциевого, боросиликатного и свинцовых стекол, применяемых для электротехнич. изделий фирмой General Electric. К. Герцфельд

61243. Производственный метод определения некоторых камней в стекле. Цозл (Provozní metoda stanovení některých kamínků ve skle. Cozl Zdeněk), Sklář a keramik, 1957, 7, № 3, 73—74 (чешск.)

Определение белых и слегка желтоватых камней (силикатных, алюминатных, карбонатных, доломитовых и сульфатных) может быть выполнено в 3 стадии: 1) рассмотрением в поляризованном свете; 2) микроскопич. исследованием; 3) сплавлением с содой, дополняемым хим. микроанализом. Для камней, больших чем 2 *мм*, отпадает 2-я стадия. Е. Стефановский

61244. Потери при плавке стекла B_2O_3, введенного в стекольную шихту через различные сырые материалы. Кальзинг (Der Schmelzverlust an Boroxyd bei Einführung in die Glasschmelze durch verschiedene Rohstoffe. Kalsing Harry), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1955, 88, № 2, 26—27 (нем.)

61245. Современные данные по осветлению стекломассы. (Mai ismęrętęink az üvegolvadék tisztulásóról.—), Épitőanyag, 1956, 8, № 1, 35—37 (венг.)

См. РЖХим, 1956, 53176.

61246. Применение молибденовых электродов в стекольной промышленности. Фриман (Molybdenum electrodes for the glass industry. Freeman R. R.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1956, 3, № 4, 187—191 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 65725.

61247. Стеклоустойчивость глино-каолинового стеклоприпаса к действию расплава фтористых стекол. Максимова О. С., Zinātniskie raksti. Latv. univ.; Уч. зап. Латв. ун-т, 1956, 9, 197—198

Исследовалась стеклоустойчивость глино-каолинового стеклоприпаса по отношению к фтористому опаловому стеклу. Сырье: глуховецкий каолин и часов-ярская глина. Состав стекла (в %): SiO_2 65,1, Na_2O 12,0, CaO 1,7, Al_2O_3 6,4, Na_2SiF_6 14,8. Было приготовлено 12 различных составов огнеупора при соотношении отощителя и связки 3 : 2. Из каждого состава изготовлялось 2 образца в виде цилиндров (3 × 6 *см*). Образцы (в кранце) помещались в варочную часть печи (т-ра 1380°), где они находились 3 суток. Установлено, что стеклоустойчивость составов, содержащих каолин в отощителе и в связке, значительно выше стеклоустойчивости шамотного стеклоприпаса без содержания каолина. Для произ-ва можно рекомендовать стеклоприпас (устойчивый к фтористому опаловому стеклу), изготовленный из глино-каолиновой смеси, содержащий 40% каолина в шамоте и 25% в связке. И. Михайлова

61248. Закалка полых изделий из стекла. Евсютин С. Н., Стекло и керамика, 1957, № 3, 24—25

На Чернятинском з-де спроектирована и построена установка для закалки полых изделий из стекла. В основу положен способ аналогичный способу закалки плоских стекол. Установка состоит из нагревательной электропечи, подъемного устройства и камеры закалки. Закаливаемое изделие нагревается до 750—760°, продолжительность нагрева 5—8 мин. Время закалки при толщине изделия 6 *мм* 2,5 мин., при толщине 10 *мм* 4—4,5 мин. Давление охлаждающего воздуха в зависимости от толщины изделия колеблется от 1 до 4 *атм*. Мощность печи 6 *квт*. Закалка изделий возможна как путем нагнетания, так путем отсоса воздуха. Тот и другой способ дают хороший результат. Полученные изделия показывают термостойкость 85—90°. Н. Павлушкин

61249. Шлифовка полого стекла. Каль (Das Schleifen von Hohlglas. Kahl A.), Fertigungstechnik, 1957, 7, № 3, 141—142 (нем.)

Описываются способы шлифовки полого стекла: материалы для шлифовки, отделение верхушки, шлифовка дна, торцов, нанесение рисунков, наладка и профилирование шлифовальных кругов. Ю. Шмидт

61250. 30 лет технического развития машинного способа изготовления листового стекла. Ебсен-Марведель (30 Jahre technischer Entwicklung der maschinellen Herstellung von Tafelglas. Jebsen-Marwedel H.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 1, 8—12 (нем.)

61251. Соединения Be в оптических и технических стеклах. Мейнекке (Berylliumverbindungen in optischen und technischen Gläsern. Meinecke Günther), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 3, 73—74 (нем.; рез. англ., франц.)

Сообщаются сведения из патентной литературы за последние два 10-летия по использованию соединений Be в произ-ве оптич. и технич. стекол. Описаны преимущества применения Be в стеклах. Наряду с этим подчеркивается особая вредность работы с токсичными соединениями Be. И. Михайлова

61252. Лабораторные боро-кремневые стекла в Польше. Кашувара, Жолендзёвский (Laboratoryjne szkła borokrzemowe w Polsce. Kaszuwara Jerzy, Żołędziowski Witold), Szkło i ceram., 1957, 8, № 3, 65—66 (польск.)

61253. Модернизация стекольной промышленности. Симаока (硝子工業の近代化· 島岡勘治）, 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 1, 38—44 (японск.)

61254. Метод изучения структуры глазурей, основанный на измерении твердости ее поверхности. Эйнсуэрт (A method for investigating the structure of glazes based on a surface measurement. Ainsworth L.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 10, 661—670, discuss. 670—673 (англ.)

Описан способ измерения твердости тонких слоев глазури in situ путем вдавливания в нее под влиянием груза алмазной пирамидки. Глубиной проникновения этой пирамидки в глазурь можно определять ее твердость и ее колебания под влиянием изменения состава. Измерение очень точно, регистрируется изменением содержания щелочей до 1%. Результаты измерений показывают, что наивысшей твердостью при этом измерении обладает стекло из плавленого кварца. Щел.

окислы дают наибольший эффект в снижении твердости, При изучении влияния каждого окисла сопоставлялись заряд катиона, его радиус и способ вхождения в структуру. Измерения щелочно-боросиликатных стекол показывают, что в большинстве случаев для получения максим. прочности отношение Na_2O к B_2O_3 надо брать как 1 : 1; отношение 1 : 5, на которое указывают отдельные исследователи, справедливо лишь при выделении в стекле двух фаз. С. Туманов

61255. **Бессвинцовые и безборные глазури для низкого обжига. Фивегер** (Blei — und borfreie Glasuren für niedriges Feuer. Viehweger Fritz), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, **89**, № 24, 559—561 (нем.)

Разработаны три фритты № 4, 5 и 6 следующих составов соответственно (в %): двойного фторида 20,3, 15,3, 19,6; полевого шпата 10,8, 34,8, 17,8; CaF_2 5,3, 18,0, 8,8; $BaCO_3$ 21,6, —, 16,0; SiO_2 37,7, 26,1 33,4; ZnO 4,3, 5,8, 4,4. Эти фритты хорошо плавились и давали легкоплавкие молочно-белые стекла. К ним присоединялись добавочные фритты № 7, 8 следующего состава (в %): полевого шпата 8,3, 13,5; CaF_2 15,4, 21,2; $BaCO_3$ 17,5 —; SiO_2 53,6, 57,0; ZnO 5,2 8,3. С указанными фриттами были составлены глазури № 4, 5, 6 соответственно (в %): фритты № 4, 65, 5, —, —; № 5, —, 57,8, —; № 6, —, —, 62,0; № 7, 32,9, —, 30,3; № 8, —, 31,0, —; каолина 1,6, 11,2, 7,7. Повышая содержание фритт № 4, 5 и 6 до 70—80% и снижая процент содержания фритт № 7 и 8 на 10 и 20%, можно получать глазури, хорошо плавящиеся при SK (1086—1120°). Отмечается, что эти глазури обнаруживают цек на известковых и богатых содержанием глин массах. Лучшие результаты получаются на кремнеземистых массах. Двойной фторид фирмы Saline Lundwigshalle AG, согласно анализу, может быть выражен следующей ф-лой Зегера: 1,000 Na_2O, О, 392 Al_2O_3, 0,33 SiO_2, 5,67 F_2, которая отвечает составу: кремнефтористого натра 33,48; фтористого натра 30,72; фтористого Al 35,80. С. Туманов

61256. **Нефриттованные соединения бора в керамике. Кол** (Ongefritte boriumverbindingen in keramische massa's. Cool B.), Klei, 1957, **7**, № 2, 61—75 (гол.; рез. англ.)

Установлено, что 2 моля буры и 1 моль $Ca(OH)_2$ в водн. среде при комнатной т-ре образуют улексит (I) и моноборат Na (II); для полноты р-ции применяют $Ca(OH)_2$ в избытке до 1,10 моля. Одинаковая пластичность глины достигается присадкой 3% буры или 0,5% кол. смеси I и II. I теряет свои кол. свойства при высушивании при 40°. Смесь I и II имеет т. пл. $\sim$900°; присадка смеси I и II дает возможность применения нефриттованных ангоб, глазурей, эмалей и керметов; не содержащую Pb и Al_2O_3 глазурь получают при содержании в ней 50% буры. К. Герцфельд

61257. **Действие кавитации и ударов капель на эмалевые покрытия. Петцольд, Бетцер** (Das Verhalten von Emaillierungen bei Tropfenschlag und Kavitation. Petzold A., Betzer H.), Fertigunstechnik, 1956, 6, № 11, 507—509 (нем.)

Образцы листовой стали покрывались различными видами эмалей. В спец. приборе вращающиеся образцы подвергались удару струи воды 6000 ударов в 1 мин. Все испытанные покрытия оказались неустойчивыми. Эмали разрушаются под действием кавитации быстрее, чем сам металл, и не могут в этом случае служить в качестве антикоррозийного покрытия. М. Серебрякова

61258. **Термическое расширение промышленных пудровых эмалей и чугунов. Даниэлсон, Ван-Гордон** (Thermal expansion of commercial dry process enamels and cast irons. Danielson R. R., Van Gordon D. V.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 9, 347—350 (англ.)

Исследованием чугунов 5 з-дов, выпускающих эмалированное санитарно-технич. оборудование, установлено, что в процессе обжига эмалевого покрытия в чугуне возрастает содержание графита за счет частичного распада связанного углерода. Это приводит к увеличению объемного коэфф. термич. расширения *к* исследованных чугунов на $10 \div 31 \cdot 10^{-7}$. Эксперим. определение *к* 6 кислотоупорных и 11 некислотоупорных эмалей показало, что для первых допустимая разница между *к* чугуна и эмали составляет $49 \div 80 \cdot 10^{-7}$, а для вторых $67 \div 81 \cdot 10^{-7}$. Увеличение этой разницы для некислотоупорных эмалей до $82 \cdot 10^{-7}$ уже вызывает отколы, а уменьшение до $58 \cdot 10^{-7}$ — трещины в покрытии. Расчет *к* эмалей и чугунов по правилу аддитивности дает величины, существенно отличающиеся от измеренных, и поэтому может привести к ошибочным заключениям. Библ. 8 назв. З. Симхович

61259. **Экспериментальное изучение и контроль сцепления эмаль-металл. Тонакелла** (Étude expérimentale et contrôle de l'adhérence émail-métal. Application aux aciers de construction aéronautique et à leur protection céramique. Tonachella S. J.), Métaux (Corros.-inds.), 1954, **29**, № 352, 483—509 (франц.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим. 1956, 36638.

61260. **Испытание эмалированных изделий. Меркер** (Die Prüfung emaillierter Erzeugnisse. Märker R.), Fertikungstechnik, 1955, **5**, № 10, 469—472 (нем.)

61261. **Влияние пониженных и повышенных температур и термических напряжений на сцепление покровных эмалей. Франке** (Beitrag zum Ermitteln des Einflusses niedriger und höherer Temperaturen sowie thermischer Spannungen auf des Halfvermögen von Deckemails. Franke Ernst A.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, **7**, № 12, 462—467 (нем.; рез. англ., франц.)

Предложен способ определения прочности сцепления эмали с металлом с помощью ударов или толчков. Испытания можно производить при —30 до 100°. Для выяснения влияния термич. напряжений образцы подвергают пятикратным теплосменам в указанных пределах т-р, а затем испытывают при 20°. Даны схемы приспособлений. М. Серебрякова

61262. **Влияние окислов железа на термическое расширение грунтовых посудных эмалей. Аппен А. А., Брескер Р. И., Кузнецова Л. А.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 11, 1753—1755

Измерены средние коэф. расширения производственных эмалей (Э) и опытных сплавов в интервале т-ры 20—350°. Опытные сплавы содержали 0—30% Fe_2O_3 или от 0—25% FeO. С увеличением содержания окислов Fe коэф. расширения понижается. Эти результаты согласуются с данными расчета по ф-ле Аппена. Полученные значения коэф. линейного расширения грунтовых Э составляют $\sim 100 \cdot 10^{-7}$, т. е. ниже, чем у стали. Растворение окислов Fe в грунтовом расплаве в процессе обжига, по-видимому, не может привести к повышению коэф. расширения Э. М. Серебрякова

61263. **Покрытие алюминия стекловидными эмалями. Кальперс** (Glasemailliertes Aluminium. Kalpers H.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1955, 88, № 4, 72—73 (нем.)

61264. **Цирконовые красители. III. Pr желтый. Като, Такасима** (ジルコンを母體とする顔料に關する研究. 第3報. プラセオジム黄. 加藤悦三,高島廣夫). 名古屋工業技術試驗所報告, Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya, 1956, **5**, № 3, 16—17, 147—150 (япон.; рез. англ.)

Получена серия керамич. красителей, составленных из $ZnSiO_4$, окрашенного различными металлич. иона-

ми, как напр. V, обусловливающий голубую, и Cr — зеленую окраску. Описывается метод приготовления и дана характеристика окраски Pr, обусловливающего желтый цвет и являющегося новым представителем в серии цирконовых красителей. Приводится основной состав для получения цирконовых красителей (в. вес. ч.): ZrO_2 60, SiO_2 40, Na_2MoO_4 30, NaCl 10 и несколько частей определенного соединения металла. Шихта тщательно перемешивалась и сплавлялась при 1100°. При введении в вышеуказанный состав Pr_2O_3 был получен хороший желтый цвет. Pr — желтый имеет те же цветовые свойства что и Cd — желтый, но более высокого качества. Также исследовались La_2O_3, Ce_2O_3 и Nd_2O_3, но они не дали окрашивания. При введении в состав Nd_2O_3 получен очень слабый красный цвет. При введении в состав Di_2O_3 получен светло-желтый цвет. Эти красители исследовались с помощью самопишущего спектрофотометра. Pr — желтый показал хорошую световую абсорбцию в интервале < 500 *мμ* и типичную кривую отражения для желтого цвета. Nd дает 2 характерные абсорбционные полосы при 580 *мμ* и 530 *мμ*. Сообщение I, II *см.* Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya, 1955, 4, 81, 456. И. Михайлова

61265. Техника распыливания красителей в художественной керамике и фарфоровой промышленности. Б р а у э р (Die Spritztechnik in der Kunstkeramik- und Porzellan-Industrie. B r a u e r E.), Keram. Z., 1957, 9, № 2, 78 (нем.)

Отмечаются удобства применения для распыливания керамич. красок аэрографа GRAFO II B. В настоящее время этот аэрограф снабжен 5 стеклянными резервуарами с металлич. никелированной крышкой, через которую проходит почти до дна конич. трубочка, сообщающаяся с горизонтальной металлич. закрытой с одного конца трубкой на крышке сосуда. В открытый конец этой трубки плотно вставляется боковая питательная трубочка аэрографа. Резервуары заполняются различными красками и легко могут быть взаимозаменяемы. Аэрограф удобен для нанесения многоцветных рисунков и особенно для тонкой ретуши рисунков. С. Туманов

61266. Керамические пинковые краски (Les «Pinks» en céramique.—), Ind. céram., 1957, № 482, 1—5 (франц.)

Из разных источников собраны наиболее важные практич. данные по приготовлению красных глазурей на базе пинковых красок. Приведены составы красок и глазурей и роль различных компонентов. А. Говоров

61267. Синтез керамических красок. Т у м а н о в С. Г. В сб.: Физ-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 264—272

Разбираются вопросы получения красных, розовых, синих, голубых, зеленых и желтых керамич. пигментов. Приводится основная рецептура. Особое внимание уделяется пигментам шпинельного типа. В заключение дается краткое описание получения препаратов драгоценных металлов для украшения стекла и керамики. С. Туманов

61268. Приготовление и применение высокоогнестойкого розового пигмента. Ф и в е г е р (Hochfeuerbeständiger Rosa-Ferbkörper — seine Herstellung und Verwendung. V i c h w e g e r F r i t z), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 6, 129—130 (нем.)

Пигмент приготовляется из смеси (в %): $Al(OH)_3$ 48, ZnO 46 и $BaCr_2O_7$ 6 прокаливанием при SK 15-16 (1435—1450°). Пигмент в кол-ве 10—20% годен для окраски как полуфарфоровой массы, так и масс мягкого и твердого фарфора. Все прозрачные свинцовые, борные, борно-свинцовые и полевошпатовые глазури пригодны для покрытия подкрашенных розовым пигментом масс. Все означенные глазури с 20% пигмента дают хорошие опаковые и полуопаковые розовые глазури. Розовый пигмент с добавлением 15% глазури и 5% пластич. глины дает стойкую подглазурную краску. Ввиду большей огнеупорности розовый пигмент для изготовления надглазурной краски не пригоден. Приводятся составы различных глазурей, годных для применения с розовым пигментом. С. Туманов

61269 П. Безбериллиевые фтористые фосфорсодержащие стекла. Я н (Berylliumfreies, phosphathaltiges Fluoridglas. J a h n W a l t e r) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.]. Пат. ФРГ 945408, 5.07.56

Предложены фтористые стекла, не содержащие BeF_2, но содержащие фосфорную к-ту. Стекла содержат MgF_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2 в сумме 35—75 мол.%, но $\leqslant 40\%$ любого из указанных соединений, а также 10—35% AlF_3. Фосфорная к-та вводится в виде метафосфатов одновалентных катионов (8—30%), 2-валентных катионов (4—16%), 3-валентных катионов (3—12%) или же 4-валентных катионов (3—9%). Молярное отношение F/P составляет 6,5—28. Стекла могут содержать 0—8% LaF_2, 0—36% щел. фторидов, 0—10 ZnF_2, 0—5% CdF_2, сумма двух последних не должна превышать 12%. Могут вводиться также 0—5% ZrF_4, 0,9% ThF_4, 0—9% фторидов редкоземельных элементов, сумма указанных фторидов не должна превышать 12%. Фосфорная к-та может вводиться также в виде P_2O_5, HPO_3, NaH_2PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$, $Na(NH_4)HPO_4$, $(NH_4)_3PO_4$ и т. д. Фторид Al может вводиться в виде $AlF_3 \cdot 3H_2O$ или $(NH_4)_3AlF_6$. Стекла могут содержать соли серной, соляной и бромистоводородной к-т в кол-ве $\leqslant$ 6 мол. %. Показатель преломления предложенных стекол n_{D^r} 1,47—1,49, $\nu = 77—83$. Ю. Шмидт

61270 П. Травление стекла (Etching pocesses) [Electric & Musical Industries, Ltd]. Англ. пат. 723303, 9.02.55

Поверхность стекла покрывается защитным слоем путем конденсации паров полиэтилена, полистирола, битума, канифоли или парафина. Предварительно стекло может быть покрыто слоем металла (Ag, Pt, Au) путем конденсации в вакууме или разбрызгивания, что увеличивает эластичность двойного слоя и предотвращает образование разрывов. После вырезания рисунка производится травление парами HF. Ю. Шмидт

61271 П. Сосуды и трубки из стекла, кварца или керамических материалов для химической аппаратуры. А у э р (Gefäße und Rohre aus Glas, Quarz oder keramischen Stoffen für chemische Apparaturen. A u e r F r i t z) [VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen.] Пат. ФРГ 943351, 17.05.56

Для ускорения хим. р-ций и для повышения к. п. д. (эффективности применения) приборов, сосудов и трубок из стекла, кварца или керамич. материалов предлагается внутреннюю поверхность их полностью или частично покрывать одним или несколькими слоями стеклянного, кварцевого или керамич. порошка любой зернистости посредством его спекания или наплавления. Такие приборы применимы для хим. работ, сопровождающихся поверхностными р-циями, и могут замедлять движение жидкости, способствуя созданию турбулентных потоков в трубках. А. Бережной

61272 П. Прозрачное оптическое стекло. А р м и с т е д (Transparentes optisches Glas. A r m i s t e a d W i l l i a m H o u s t o n) [Corning Glass Works]. Пат. ФРГ 946008, 19.07.56

Приведены составы прозрачных оптич. стекол с показателем преломления $nD \geqslant 1{,}635$ и коэф. дисперсии больше, чем $\nu = 431—229\ nD$. Стекла в основном имеют состав (в %): SiO_2 5—20, B_2O_3 13—30, BeO 4—10, CaO

15—55, а также могут содержать SrO до 15, BaO до 40, CdO до 40, PbO до 15 и ZrO_2 до 8, причем сумма окислов 2-валентных металлов составляет 55—73%. Даны составы 13 стекол. Э. Житомирская

61273 П. Нанесение рассеивающих свет слоев на поверхность стекла (Applying light diffusing layers to glass surfaces) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Австрал. пат. 167191, 22.03.56

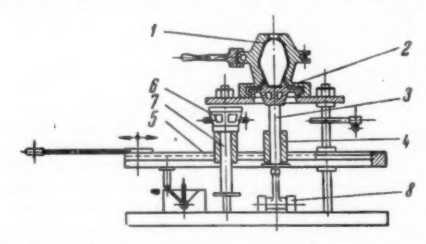
Предлагается метод нанесения рассеивающих свет слоев путем сжигания Mg или его сплавов и осаждения мелкодисперсной окиси Mg на поверхности стекла. Во время или до осаждения окиси Mg поверхность стекла подвергается воздействию газообразных продуктов окисления фосфора. Ю. Шмидт

61274 П. Закаленный стеклянный лист, покрытый прозрачной электропроводящей пленкой. Гейзер (Tempered glass sheet provided with a transparent electrically conducting film. Gaiser Romey A.) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Пат. США, 2698261, 28.12.54

Закаленный стеклянный лист, имеющий сжатые слои у внешних поверхностей и растянутый слой внутри, покрывается с одной стороны прозрачной электропроводящей пленкой. Толщина сжатого слоя со стороны, не покрытой этой пленкой, больше, чем с покрытой стороны. Ю. Шмидт

61275 П. Аппарат для получения стеклянных изделий с массивными украшениями. Шрётер (Apparat för framställning av glasförmål med beläggning av massiva utsirningar. Schröter R.) [Sklárny Inwald, N. P.] Швед. пат. 153805, 20.03.56

Аппарат состоит из формы *1* для выдувания стекла, имеющей съемное дно *2*; это дно устанавливается по высоте винтом *3* через втулку *4*, передвигаемую кареткой *5*, горизонтально по плите станины аппарата.



На каретке *5* стоит вторая форма *6*, устанавливаемая по высоте винтом *7*. Дно *2* и форма *6* могут подниматься при помощи рычага *8*, конец которого упирается в торцы винтов *3* и *7*; дно *2* и форма *6* снабжены подковообразными горелками. Украшение из прессованного стекла помещают в форму *6* и нагревают ее горелкой; в форме *1* выдувают изделие, рычагом *8* опускают дно *2*, движением каретки 5 на место дна *2* подводят форму *6*, рычагом *8* поднимают и прижимают ее к форме *1*, дополнительным выдуванием в форму *1* и вращением стеклодувной трубки соединяют изделие с украшением. К. Герцфельд

См. также: Анализ стекол 60827. Определение MnO в стекле 60852

Вяжущие материалы, бетон и другие строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

61276. Химия строительных материалов. Снек (Rakenneaineiden kemia. Sneck Tenho), Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, **13**, № 18, 587—588, 591 (фин.; рез. англ.)

Рассматриваются произ-во, применение, стойкость строительных материалов. Отмечается необходимость деловых связей между химиками и строителями. М. Тойкка

61277. Главнейшие строительные материалы Казахстана в VI пятилетии. Барбот де Марни А. В., Вестн. АН КазССР, 1956, № 12, 3—12 (рез. казах.)

Приводятся сведения о местных сырьевых ресурсах Казахстана для произ-ва портландцемента, местных вяжущих стеновых материалов, оконного стекла, минер. красок, асфальтобетонных смесей, кровельных битуминозных материалов и др. Г. Копелянский

61278. Карбонизация известкового теста для изготовления высококачественных строительных деталей. Залманов (Carbonation of lime putties to produce high grade building units. Zalmanoff Nissan), Rock Prod., 1956, 59, № 9, 84, 86, 90 (англ.)

Известковое тесто с высоким содержанием окиси кальция помещается в закрытый котел в присутствии гигроскопич. в-ва и подвергается воздействию CO_2 высокой конц-ии. В результате происходит карбонизация и полное высушивание теста. Карбонизированное таким способом известковое тесто в смеси с наполнителем дает возможность изготовлять различные строительные детали. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 31629. Б. Левман

61279. Теория образования, твердения и прочности нормального гипса и высокопрочного гипса ГП. Передерий (Theorie der Bildung, Erhärtung und Festigkeit von normalem Gips und hochfestem Gips GP. Perederij Iwan A.), Chem. Technik, 1956, 8, № 11, 659—663 (нем.)

Проведено сопоставление структуры и свойств строительного и автоклавного гипса, полученного пропариванием при 1,3 *ати* и последующим высушиванием при 120°. Г. Копелянский

61280. Производство портландцемента. Флиттон (The manufacture of portland cement. Flitton W. C.), J. Junior Instn Engrs, 1956, 66, № 10, 350—373 (англ.)

Излагаются краткие историч. данные и основные положения современной технологии произ-ва портландцемента. Дается подробная характеристика применяемых в Англии сырьевых материалов, описываются методы их хим. анализа, переработки и дозировки для обжига. Кратко описывается основное технологич. оборудование цементных з-дов: сырьевые, угольные и цементные мельницы, вращающиеся печи сухого и мокрого способа произ-ва, транспортные и упаковочные устройства. Рассматривается химико-минералогич. состав клинкера и его влияние на свойства цемента и бетона. Подчеркивается значение тщательного контроля технологич. процесса на всех стадиях произ-ва. Б. Левман

61281. Минералогическое строение и состав глин, служащих сырьем для производства цемента в Японии. Ока, Минато (本邦產セメント原料粘土の鑛物組成. 岡淳平, 湊秀雄), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 107, 20—27 (японск.)

61282. Реакции в твердом состоянии между окислами цементной системы. Де-Кейсер (Reactivity in the solid state between the oxides of the cement system. De Keyser W. L.), IVA, 1955, 26, № 7, 292—308 (англ.)

Ин т промышленной химии при Брюссельском ун-те занимался исследованием р-ций между окислами CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3 и SiO_2 в твердом состоянии. В опытах использовались каолин и глина. Изучение их ствойств производилось путем опредления хим. состава, определения размера зерен и формы с помощью электронного микроскопа. Применялся также термич. диффе-

ренциальный анализ. В опытах использовались термовесы, которые позволяли составлять кривые потерь веса в функции от т-ры $P = f(t)$. Автор изобрел прибор, позволивший непосредственно производить фотографич. записи производных $dP/dt = f'(t)$. Приведены дифференциальные термовесовые кривые, полученные для смеси, состоящей из каолина и диаспора. Эти кривые могут быть сравнены с кривыми термич. дифференциального анализа и применяться наряду с последними. Преимущество дифференциального термовесового анализа над дифференциальным термич. заключается в том, что он является колич. Вследствие этого представляется возможным приближенно вычислить состав смеси из разных минералов. Преимущество дифференциального метода перед простым термовесовым заключается в удобстве работ и большей точности. Автоматич. прибор состоит из 2 цилиндрич. электропечей, весов, оптич. системы и барабана для фотографич. записи кривых. Проводились опыты по изучению изменения структуры образцов в процессе нагревания путем измерения индуктивной способности или диэлектрич. постоянной. В работе приводятся данные по изучению р-ций в твердом состоянии между CaO и Al_2O_3; CaO, Al_2O_3 и Fe_2O_3; SiO_2 и CaO; SiO_2, CaO и Al_2O_3. Опытами установлено, что вплоть до 1300° р-ции обусловливаются диффузией окислов. Направление и последовательность этих р-ций не зависит от конц-ии и составных частей смесей. При т-ре $> 1300°$ р-ции имеют тенденцию к состоянию равновесия, как это показано на диаграмме фаз.

П. Зильберфарб

61283. Образование гидрохлоралюминатов кальция и влияние их на структуру цементного камня. Серб-Сербина Н. Н., Саввина Ю. А., Журина В. С., Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 3, 659—662

Введение в воду затворения бетонной смеси $CaCl_2$ и NaCl сопровождается хим. взаимодействием $CaCl_2$ с алюминатными и силикатными клинкерными минералами, а также с продуктами их гидратации. Наиболее быстро с $CaCl_2$ реагирует C_3A. Гидраты комплексов C_3A и $CaCl_2$ могут образовываться в высокохлоридной ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCl_2 \cdot 30H_2O$) и низкохлоридной ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) формах гидрохлоралюмината кальция (ГК). Высокохлоридная форма образуется преимущественно при т-ре $< 0°C$. Высокохлоридная форма неустойчива в воде при незначительном повышении т-ры, в р-рах хлоридов, а также во времени. ГК образуется на различных стадиях твердения цемента. При их образовании в период несформированной структуры они способствуют получению большей плотности и однородности цементного камня; при образовании же на стадии кристаллизационных структур они приводят к возникновению внутренних напряжений, могущих разрушить цементный камень. Переход ГК из одной формы в другую сопровождается при высокоалюминатных цементных клинкерах появлением внутренних напряжений, приводящих к образованию мелких трещин типа усадочных. Указанные дефекты могут быть предотвращены одновременным введением NaCl, замедляющего образование ГК и особенно высокохлоридной формы. Добавка сульфитноспиртовой барды также замедляет образование высокохлоридной формы и одновременно предотвращает высаливание NaCl.

Г. Копелянский

61284. Щелочные фазы в портландцементе. III. Влияние Na_2O на минералогический состав портландцемента. Судзукава (Die Alkaliphasen im Portlandzement: III. Einfluß von Na_2O auf die Mineralzusammensetzung des Portlandzementes. Suzukawa Y.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 10, 433—436 (нем.; рез. англ., франц.)

Основной целью исследования являлось объяснение связи между содержанием призматич. NC_8A_3 и Na_2O. Был изготовлен ряд клинкеров системы $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2 - MgO - Na_2O$ путем добавления к сырьевой муке Na_2O в кол-ве от 0,04 до 1,72%, последующего кратковременого обжига (1 час) при 1500° и быстрого охлаждения на воздухе. Клинкеры характеризовались высоким глиноземистым модулем (2,05). Колич. характеристика минералогич. состава производилась с помощью интеграционного столика и рентгенографич. анализа. Было установлено, что призматич. темная промежуточная фаза в клинкере является метастабильной фазой NC_8A_3, содержащей небольшое кол-во SiO_2 в твердом р-ре. Содержание призматич. темной фазы повышается с увеличением содержания Na_2O до определенного предела. Содержание же светлой промежуточной фазы понижается с увеличением содержания Na_2O и достигает также определенного предела. Одновременно смещается состав C_4AF, приближающийся к C_6AF_2. С повышением содержания Na_2O и темной промежуточной фазы уменьшается содержание C_3A и стекловидной фазы. Одновременно увеличивается содержание алита за счет белита. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 27763

Е. Штейн

61285. Схватывание и твердение портландцемента. Наран-Сабо (Portlandcement lekötése és megszilárdulása. Náray-Szabó István), Építőanyag, 1956, 8, № 8, 290—295 (венг.)

Рассмотрены свойства клинкерных минералов, их гидролиз и гидратация, структура затвердевшего цемента. Отмечено значение измерения электропроводности цементного теста для определения связанной воды.

Д. Пюшпеки

61286. Твердение цемента. Кирияма (セメントはどうして固まるか. 桐山良一), 化學, Kagaku, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 10, 50—54 (японск.)

61287. Увеличение выпуска цемента за счет получения клинкеров различного минералогического состава. Левин Н. И., Цемент, 1956, № 6, 1—4

На основе положительного опыта получения высококачеств. глиноземистого цемента из смеси двух клинкеров различного минералогич. состава были проведены исследования по применению этого метода при произ-ве портландцемента. Испытание цементов из парных смесей различных клинкеров показало, что в большинстве случаев их прочность на сжатие, растяжение и изгиб ниже расчетной. Положительные результаты получены при испытании цемента, состоящего из 80—90% рядового клинкера с относительно низким КН и умеренными модулями и 10—20% алитоалюминатного клинкера (C_3S 57%, C_3A 14%) с повышенным КН и относительно высоким глиноземным модулем. Экономич. преимущество этого способа заключается в возможности выпуска на з-де 80—90% клинкера с легкой спекаемостью (КН $\sim$ 0,83—0,85 при кремнеземном модуле $\sim$2) и удлинении срока службы футеровки за счет лучшего образования обмазки.

Б. Левман

61288. Вывод формулы для подсчета расхода тепла цементнообжигательными печами, исходя из анализа отходящих газов. Брахтхёйзер (Ableitung einer Formel zur rechnerischen Ermittlung des Wärmeverbrauchs von Zementöfen aus der Abgasanalyse. Brachthäuser Kunibert), Tonind.-Ztg, 1956, 80, № 21—22, 371—374 (нем.)

Приводится ф-ла: $B = k \cdot [0{,}21(1 - CO_2) - O_2] \cdot 100\% / v(0{,}21 \cdot CO_2 + r \cdot O_2 - 0{,}21\ r)$, где B — расход топлива (*кг* кокса на *кг* клинкера); k — кол-во CO_2 в сырьевой муке (*м³/кг* клинкера); r — максим. кол-во CO_2 в сухом дымовом газе; v — кол-во сухого дымового газа (*м³/кг* кокса). Умножая значение B на теплотворную способность топлива, определяется расход тепла в *ккал/кг* клинкера.

Е. Штейн

61289. **Применение реологии для анализа сырых масс, применяемых для изготовления цемента. Лаффарга-Остерет** (Aplicación de la reologiá al estudio de las pastas crudas para la fabricación del cemento por vía húmeda. Laffarga Osteret J.), Cemento-hormigón, 1956, 22, № 267, 229—235; № 268, 274—278; № 269, 316—321 (исп.)

Описан вискозиметр для определения пластичности жидкостей. И. Крауз

61290. **Попытки использования калия из филиповицких туфов путем применения их для нормального и ангидритного клинкерного процесса. Вейхерт, Котелевская, Лейко** (Próby wykorzystania potasu z tufów filipowickich drogą zastosowania ich do normalnego i anhydrytowego procesu klinkrowego. Weychert S., Kotelewska T., Leyko J.), Przem. chem., 1956, 12, № 5, 255—257 (польск.; рез. рус., англ.)

Для выяснения возможности получения калиевых соединений как побочных продуктов при обжиге портландцементного клинкера из польских материалов, содержащих калий (филиповицкие туфы), проводились на полузаводской вращающейся печи в опытном порядке обжиги сырьевой смеси, состоящей из известняка и туфов (I), а также из ангидрита, туфов и кокса (II). Установлено, что при обжиге смеси I при т-ре 1310—1350° и выше можно выделить до 96% K_2O, если время пребывания материала в печи достаточно продолжительно. При обжиге смеси II также наблюдался хороший выход K_2O, но при температурах несколько более высоких, чем при обжиге смеси I. В результате обжига смесей, содержащих повышенное количество калия, был получен портландцемент марки «250». J. Wojtowicz

61291. **Влияние глиежа на сульфатостойкость малоалюминатного портландцемента. Мякинченко М. И., Канцепольский И. С.**, Изв. АН УзССР, 1956, № 10, 57—64 (рез. узб.)

Исследовано влияние добавки глиежа в кол-ве 15—70% и, в параллельных сериях, 40% Брянского трепела на сульфатостойкость портландцементного клинкера при хранении его в насыщ. р-ре гипса, р-рах сульфата Na различной конц-ии и водах, близких по составу к подпочвенным водам ряда районов Средней Азии. Установлено, что стойкость исследованных цементов зависит от их минералогич. состава и в первую очередь от содержания C_3A, а также от величины добавки глиежа. При 30%-ной добавке глиежа цемент является вполне сульфатостойким и пригодным для применения в сульфатных маломагнезиальных водах с конц-ией ионов SO_4^{2-} до 800 *мг/л* и ионов Mg^{2+} до 900 *мг/л*. При 50%-ной добавке глиежа цементы на клинкерах средней основности ведут себя подобно трепельному портландцементу и стойки в р-ре Na_2SO_4 с конц-ией 20 000 *мг/л* ионов SO_4^{2-}. Г. Копелянский

61292. **Вопросы о структуре материалов в связи с твердением гидравлических добавок. Берецкий** (Hidraulikus kiegészítő anyagok szilárdulásával kapcsolatos anyagszerkezeti kérdések. Bereczky Endre), Építőanyag, 1956, 8, № 3, 82—89 (венг.)

Описаны различные виды пуццолановых добавок, отмечено значение их термич. обработки, которая повышает активность и снижает водопотребность р-ра и бетона. По предложению автора, венгерский стандарт ограничивает кол-во естественных (содержащих гидратную воду) добавок до 35%, так как большее кол-во их увеличивает усадку бетона. Подробно рассмотрены особенности произ-ва трассового портландцемента и условия его применения. Д. Пюшпеки

61293. **Глиноземистые цементы и физико-химические процессы, происходящие при их схватывании и твердении. Талабер** (Az aluminátcementek és azok kötésénél és szilárdulásánál lejátszódó fiziko-kémiai folyamatok. Talabér József), Építőanyag, 1956, 8, № 5, 161—174; № 6, 202—213; № 8, 295—308; № 9, 349—356 (венг.)

Описаны свойства и особенности глиноземистого цемента, а также процессы его гидратации, схватывания и твердения. При исследовании широко применены петрографич. и рентгенографич. методы анализа исходных материалов и продуктов взаимодействия глиноземистого цемента с водой. Д. Пюшпеки

61294. **Применение доменных шлаков Индии для производства цемента. Чаттерджи, Лахири** (Utilization of blast furnace slag available in India in cement making. Chatterjee S., Lahiri D.), Indian Ceram., 1956, 3, № 6, 193—201 (англ.)

В лаборатории прикладной химии Калькуттского университетского колледжа проводились исследования гидравлич. свойств индийских гранулированных доменных шлаков с точки зрения их использования в произ-ве шлакопортландцемента (ШП). Были исследованы 2 вида шлаков, которые оказались вполне пригодными для этой цели. Бетон из ШП, содержащего 40% шлака, имел прочность на сжатие 225 *кг/см²* к 28 суткам и отличался удовлетворительной водонепроницаемостью и сульфатостойкостью. Сульфатостойкость ШП повышается при увеличении содержания шлака с 40 до 60 и 80%. Б. Левман

61295. **Способ распределения газового потока в горизонтальных электрофильтрах для улавливания цементной пыли. Идельчик** (セメント塵捕集用水平電氣フイルターのガス流配分法について・インデリチク I. E.）ソ連經濟，資源燃料レポート， Сорэн кэйдзай. Сигэн-нэнрё рэпото, Рапорт ресурсов и топлива, 1956, № 14—15, 45—61 (японск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 60475.

61296. **Вращающаяся печь, ее характеристика и конструкция. Часть I, II. Часть III. Теплотехнические параметры, гранулометрический состав известняка, движение его и скорость кальцинирования. Часть IV. Роль теплопроводности и условий кальцинирования: тепловой баланс и распределение теплопотерь. Часть V. Сегментация печи и конструктивное выполнение сегментации. Часть VI. Эффективный холодильник для извести. Часть VII, VIII. Азбе** (Rotary kiln its performance and development. Part I, II. Part III. Kiln temperature gradients and differentials, stone sizing, flow and calcining rate. Part IV. Effect of conductivity and calcining resistivity; heat balance and heat loss manipulations. Part V. Rotary kiln segmentation and its structure. Part VI. An effective lime cooler. Part VII, VIII. Azbe Victor J.), Rock Prod., 1955, 58, № 2, 101, 102, 104, 106, 109, 122; № 3, 82—85, 106, 108; № 5, 77—78, 81—82; № 6, 108, 110, 114, 130; № 7, 58, 60, 62, 64, 102; № 8, 154, 156; № 9, 70, 72, 74; № 10, 118, 120, 122, 124, 138, 140 (англ.)

См. РжХим, 1957, 45303.

61297. **Исследование вермикулита, добываемого в Японии. (II). Теплопроводность и механическая прочность вермикулитового бетона. Танака, Хаттори, Цубаки, Оки, Каминкэ** (本邦産蛭石に關する研究．第 2 報．蛭石モルタルの熱傳導率と強度．田中稚美，服部信，椿隆行，沖衞，上池修），窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, 64, № 724, 135—139 (япон.; рез. англ.)

Образцы бетона приготовлялись из распущенного при 600° вермикулита Фукушимского месторождения, который вручную смешивался с портландцементом. К смеси добавлялась вода с примесью натурального р-ра камеди (475 *л* воды на 1 *м³* вермикулита) и перемешивалась в течение 5 мин. до однородной смеси. Измеренные свойства смеси после 28 дней затвердевания оказались следующими: теплопроводность

$\lambda_t = 0{,}0605 + 0{,}000191 \times t$; об. в. 0,902, временное сопротивление сжатию 18 $кг/см^2$, прочность на растяжение 7 $кг/см^2$. Установлено, что: 1) об. вес бетона понижается с возрастанием содержания вермикулита; 2) малоплотный бетон обладает меньшей механич. прочностью, но более высокой изоляционной способностью; 3) влияние содержания вермикулита на теплопроводность бетона сказывается сильнее при отношении цемента к вермикулиту в пределах 1 : 1—4, чем в пределах 1 : 4—9. Для общих конструкций оптимальное соотношение цемента к вермикулиту принимается 1 : 4. Часть I см. РЖХим, 1956, 78760. С. Туманов

61298. **Исследование миграции влаги в бетоне при замораживании. Коноπленко А. И.**, Тр. Ростовск.-н/Д. инж.-строит. ин-та, 1956, № 5, 49—59

Разрушение бетона от действия мороза может быть объяснено миграцией влаги (МВ), которая приводит к переувлажнению отдельных зон бетона и способствует интенсивному льдообразованию в этих зонах. Основной причиной МВ является разность упругости пара под влиянием температурного градиента, формы поверхности воды или состояния в-ва (переохлажд. вода — лед). Основными причинами МВ в жидком состоянии являются: закон тяготения, напряжения при замерзании, капиллярные силы, силы кристаллизации. М. Маянц

61299. **Распределение частиц в бетонных смесях. Бутчер, Гопкинс** (Particle interference in concrete mixes. Butcher B. J., Hopkins H. J.), J.Amer. Concrete Inst., 1956, 28, № 5, 545—556 (англ.)

Сформулированная Веймаусом в 1933 г. теория распределения частиц в бетонной смеси основана на предположении, что мелкие частицы заполнителя проникают в пустоты между крупными заполнителями. Авторы разработали метод применения критерия Веймауса для определения распределения частиц в бетонных смесях. С помощью этого метода исследовано влияние распределения частиц заполнителя на удобообрабатываемость бетона, а также установлена зависимость фракционного распределения твердых частиц от содержания цемента в бетонной смеси. Б. Левман

61300. **Усадка при высыхании и тенденция к образованию трещин в стенах из бетонных блоков. Калоусек** (Drying shrinkage and cracking tendency of concrete block walls. Kalousek George L.), Concrete, 1955, 63, № 9, 17—19, 30, 32, 34, 36 (англ.)

Изложены результаты работ по изучению факторов, влияющих на усадку бетонных блоков, проводимых университетом в Толедо. Бетонные блоки для стен изготовлялись на з-де с применением тяжелых и легких заполнителей (песка, гравия, золы, глинистого сланца и вспученного шлака). Блоки подвергались 2 видам тепловой обработки — запариванию в автоклавах высокого давления и пропариванию при атмосферном давлении. Прежде, чем блоки укладывались в стену, они или насыщались водой или высушивались в лаборатории до определенного содержания в них воды. Усадка бетона не является единственным критерием, определяющим тенденцию к образованию трещин в бетонной кладке. Реальная оценка тенденции к образованию трещин в бетонных изделиях может быть произведена по данным изменений модуля упругости прочности на растяжение и усадки отдельного блока при высыхании. Величина усадки для каждого вида тепловой обработки зависит от вида заполнителя. Усадка блоков, изготовленных с применением твердых заполнителей, значительно меньше, чем при использовании легких заполнителей. Опытами доказано полезное влияние автоклавной обработки на уменьшение усадки бетона при высыхании. В процессе автоклавной обработки, в случае наличия в достаточном кол-ве кремнезема, образуются гидраты однокальциевого силиката (минерал тоберморит), в процессе пропаривания образуются двухкальциевые силикаты. П. Зильберфарб

61301. **Устройство для определения веса мелкого заполнителя для бетона. Амано** (小型ミキサ用骨材計量裂備. 天野輝彦), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1955, № 100, 15—17 (японск.)

61302. **Легкий заполнитель из золы пылевидного угля. Киннiберг** (Lightweight aggregate from pulverized-fuel ash. Kinniburgh W.), Concrete and Constr. Engng, 1956, 51, № 12, 571—574 (англ.)

Зола электростанций, работающих на пылевидном угле, улавливается электрофильтрами в виде сухого порошка, по виду и тонкости напоминающего портландцемент. Она состоит из мельчайших шаровидных частичек, которые в результате термич. обработки превращаются в прочные пористые куски, используемые в качестве легкого заполнителя для бетона. Прочность на сжатие вибрированного бетона с такими заполнителями составляла ~ 175 $кг/см^2$ при объемном весе в сухом состоянии 1520 $кг/м^3$. Добавка песка повышает прочность бетона до 245 $кг/см^2$. При обработке пористых заполнителей битумным р-ром удается понизить их водопоглощение. Для затворения бетона с обработанными таким образом заполнителями потребовалось в 3 раза меньше воды, чем для затворения бетона с обычными заполнителями. Если обжиг золы, содержащей до 3,5% С, производится в шахтной печи, то не требуется дополнительного топлива. При обжиге золы в открытом горне необходимо добавить ~8% топлива. Предварительно зола гранулируется водой в наклонном тарельчатом грануляторе. Б. Левман

61303. **Расчет состава бетонных смесей с помощью графического метода. Ногула** (Betonkeverékek tervezése a háromszög rendszerben való ábrázolási mód felhasználásával. Nogula Károly), Mélyépítéstud. szemle, 1956, 6, № 9, 424—427 (венг.)

61304. **Препак — бетон. Вайда** («Prepakt beton». Vajda Béla), Mélyépítéstud. szemle, 1956, 6, № 9, 396—403 (венг.)

Описаны способы подбора и применения «препак»-бетона, получившего распространение в строительстве гидротехнич. сооружений. Подробно изложены требования, предъявляемые к материалам, идущим для приготовления р-ра соответствующей консистенции. Отмечено, что венгерские бентонитовые глины могут заменить спец. добавки, применяемые для регулирования вязкости и текучести р-ра, нагнетаемого в крупный заполнитель. Д. Пюшпеки

61305. **Бетонирование с предварительно уложенным заполнителем и контроль качества бетона. Кайхо** (プレパクトコンクリート施工および品質管理の1例・海保久雄), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1955, № 104, 2—6 (японск.) См. РЖХим, 1956, 51733.

61306. **Изготовление пенобетона. Часть II. Хао Тин-жуй** (泡沫混凝土的製作 (下). 郝亭瑞), 工程建設. Гунчэн цзяньшэ, 1955, № 11, 52—54 (кит.) Часть I см. Гунчэн цзяньшэ, 1955, № 10, стр. 40—44.

61307. **Зависимость прочности бетона от его состава. Нюкандер** (Hållfasthetens beroende av sammansättningen hos betong. Nycander Per), Betong, 1956, 41, № 4, 211—225. Medd. Statens provningsanstalt, 1956, № 121, 15 s., ill. (швед.; рез. англ.)

Найдено, что зависимость прочности на сжатие бетона, имеющего небольшое В/Ц, напр. 0,31, от содержания в бетоне воздуха является линейной. К. Г.

61308. **Качество готовой бетонной смеси, применяемой в строительстве в Токио. Кода** (東京都内で用いられたレデーミクストコンクリートの品質. 幸田太一), 建築技術, Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1956, № 64, 28—34, 21 (японск.; рез. англ.)

61309. Изготовление водонепроницаемых бетонных труб. Шефлер (Zur Herstellung von Betonrohren unter besonderer Berücksichtigung der Wasserdichtheit. Schäffler Hermann), Betonstein-Ztg, 1957, 23, № 1, 18—20 (нем.; рез. англ., франц.)

Отмечается, что основной причиной неудовлетворительной водонепроницаемости бетонных труб (БТ) является слишком низкое В/Ц, плохое уплотнение бетона, малое содержание р-ра в бетонной смеси. Для изготовления БТ хорошего качества В/Ц должно составлять 0,35—0,50, содержание в бетоне тонких фракций (цемент — песок крупностью 0—0,2 *мм*) $\leqslant$ 400 *кг/м*³. Уплотнение бетона наиболее целесообразно производить вибрированием с пригрузкой, применение для этой цели прессования и штампования мало эффективно. Готовые изделия следует хранить во влажной атмосфере в течение 14 дней. М. Маянц

61310. Применение бетона с кирпичным щебнем для дорожных покрытий. Таубвурцель (Badania betonu z gruzu ceglanego jako warstwy nośnej nawierzchni drogowej. Taubwurcel Michal), Drogownictwo, 1956, 11, № 12, Biul. Inst. budownictwa drogowego, 21—24 (польск.)

Испытания бетона с кирпичным щебнем (БК) при нескольких В/Ц (1,07—1,25) и расходе цемента от 200 до 250 *кг/м*³ показали, что БК имеет высокую прочность на изгиб, не уступающую прочности обыкновенного бетона с гравием (БГ), применяемого для строительства дорожных покрытий. Отношение $R_{изг}:R_{сж}$ составляет в среднем 0,28; оно выше для БК с кирпичным песком. По пределу прочности при сжатии БК уступает БГ. Прочность БК на сжатие составляет ~70 *кг/см*² при расходе цемента марки «200» 250 *кг/м*³ и возрастает по мере повышения марки цемента. Применение естественного песка повышает $R_{сж}$ до 80 *кг/см*². Величина В/Ц при применении кирпичного щебня повышается до 1,07—1,25 против 0,89—1,29 при применении естественного речного песка. Б. Левман

61311. Высокопрочная масса для заполнения температурных швов в бетонном покрытии. Депке (Hochwertige Fugenvergußmasse für Beton-Dehnungsfugen. Depke Fritz M.), Österr. Bau-Ztg, 1956, № 35, 8—9 (нем.)

Перед заливкой шов обрабатывается слоем спец. лака, разбрызгиваемого по поверхности бетонных плит на участке ~1 *см* по обе стороны шва. Заливка шва производится так, чтобы масса немного выступала над поверхностью плиты. Особое внимание уделяется разработке состава массы, применяемой для заливки температурных швов бетонных площадок для реактивных истребителей. Масса такого рода должна быть нечувствительна к хим. агрессии со стороны горючего, применяемого для реактивных истребителей. Начало см. РЖХим, 1957, 35216. Е. Штейн

61312. Изготовление асфальтобетонных смесей для летнего и зимнего строительства шоссейных дорог в стационарных смесительных установках. Темме (Die Herstellung von Teer- und Asphaltmischmakadamsowie kalt- und warmeinbaufähigen-Betongemischen un stationären Mischanlagen. Temme Th.), Strassen- und Tiefbau, 1956, 10, № 9, 566, 568, 569—573, № 10, 619—624, № 11, 693—695 (нем.)

Приводится краткая характеристика стационарных смесительных установок и излагаются требования, предъявляемые к заполнителям асфальтобетонных смесей.

Рассматриваются вопросы применения различных вяжущих для дорожного строительства в условиях горячей и холодной укладки бетона. Приводятся примерные дозировки вяжущих в зависимости от крупности заполнителя. Изложены основы организации контроля качества заполнителя.

Излагаются вопросы подготовки и дозировки заполнителей и вяжущих при разных т-рах, а также определения уд. веса асфальтобетонной смеси. М. Маянц

61313. Влияние неорганических хлористых соединений и сульфатов на водопоглощение цементных растворов. Цунеяма (Einfluß anorganischer Chloride und Sulfate auf die kapillare Wasserabsorption von Zementmörtel. Tsuneyama G.), Zement — Kalk — Gips, 1956, 9, № 11, 473—476 (нем.; рез. англ., франц.)

Водопоглощение (ВП) цементного р-ра исследовалось с помощью спец. прибора (РЖХим, 1955, 52637) под давлением в 3 *мм* вод. ст. Образцы состава 1 : 3 (портландцемент : японский стандартный песок) изготовлялись с В/Ц = 0,8 без добавок и с добавкой 1 и 2% солей хлористоводородной к-ты (Mg, Sn^{2-}, Na, K, Ca, Mn^{2-}, Ba, Fe^{2-}, Fe^{3-}, Al) и солей серной к-ты (Na, K, Cu, Zn, Al, Mn^{2-}, Fe^{2-}, железных, хромо-калиевых и калиево-алюминатных квасцов). Наиболее резко ВП снижается при введении в р-р NaCl, KCl и хромо-калиевых квасцов. Меньшее влияние имели $SnCl_2$, Na_2SO_4 и $CuSO_4$. Другие исследованные добавки или совсем не влияли на ВП р-ров или оказывали весьма незначительное влияние. При применении NaCl и KCl прочность р-ра в 7-суточном возрасте возрастает, а к 28-суточному возрасту увеличивается лишь предел прочности при изгибе, в то время как предел прочности при сжатии уменьшается. Е. Штейн

61314. Влияние микронаполнителей на прочность растворов с барханным песком. Константинов В. В., Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии и обогащения, стройматериалов, 1956, № 8, 90—96 (рез. казахск.)

Лучшими для структуры цементного камня и прочности р-ров с барханными песками являются добавки микронаполнителей с тонкостью помола, характеризуемой остатком на сите 4900 отв/*см*², 8—23%. М. Степанова

61315. Штукатурка и штукатурный раствор. (К новым нормам на штукатурку). Гримме (Putz und Putzmörtel. (Zur neuen Putznorm). Grimme Helmut), Bauzeitung (DDR), 1956, 10, № 21, 621—623 (нем.)

Изложение содержания новых германских норм (DIN № 18550) на штукатурку и штукатурные р-ры (материалы, составы). Е. Штейн

61316 П. Способ обжига отделочного или гидравлического гипса. Цоллингер (Verfahren zum Brennen von Putz- oder Estrichgips. Zollinger Rudolf). Пат. ФРГ 949456, 20.09.56

Предлагается способ получения быстро схватывающегося и медленно отвердевающего отделочного гипса. Сырой гипс путем обжига в печах при т-ре 600—800° переводится в ангидрит. Последний в горячем состоянии (при 300—400°) смешивается с необожженным гипсом в целях перевода его в полугидрат. Н. Баскина

61317 П. Водонепроницаемая штукатурка (Rendering masonry water-repellent) [Midland Silicones, Ltd, formerly Dow Corning, Ltd.). Англ. пат. 729606, 4.05.55

Водный р-р соли щел. металла кремниймоноорганич. соединения (I) или полисилоксана, содержащего в среднем 1—3 атома С на атом Si, где органич. группа является одновалентным углеводородным радикалом без тройных связей, наносится распылением, погружением или кистью на штукатурку. Щел. металлами могут быть Li, Na, K, Cs. Органич. радикалами могут быть CH_3, C_2H_5, C_8H_{17}, $C_{18}H_{37}$, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$, ксилил, бензил, нафтил, циклогексил, циклопентил, циклооктил, винил, аллил, октадеценил, циклогексенил. К I можно добавлять 10% по весу щел. солей кремнийдиорганич. соединений с теми же органич. радикала-

ми. Этим способом можно обрабатывать кладку, расположенную над грунтом. П. Зильберфарб

61318 П. Расширяющиеся цементы и штукатурки (Expanded constructional cement and plasters) [Alucrete Constructions. Ltd]. Англ. пат. 711143, 23.06.54

Способ получения на месте строительных работ расширяющегося цемента или штукатурки, основанный на р-ции между Al-порошком (АП) и слабым водн. р-ром щелочи. Расширение происходит в присутствии метилового или этилового спирта, добавляемого в кол-ве <1%. Могут быть добавлены также окись железа и порошкообразный мел. При изготовлении железобетонных строительных деталей добавка АП должна составлять 0,25—0,5% (к весу цемента), время перемешивания 2 мин., т-ра воды затворения 75—80°. При увеличении добавки АП до 4—6% необходимо дополнительно вводить известь. Однако при добавке вместе с АП окиси железа и щел. возбудителя и длительном перемешивании (до 5—8 мин.) может быть получен достаточно плотный материал и без дополнительной извести. Б. Левман

61319 П. Приспособление для ввода во вращающуюся печь цементной сырьевой муки или шлама. Андреас (Vorrichtung zum Eintragen staubförmigen oder nassen Rohgutes in Zementdrehrohröfen. Andreas Arno). Пат. ФРГ 949457, 20.09.56

Ввод материала в печь производится с помощью насоса через форсунки, установленные по длине печи и жестко скрепленные с ее корпусом. Для улучшения теплообмена предусмотрено устройство пересыпающих лопастей. М. Маянц

61320 П. Способ производства медленно схватывающегося цемента или бетона. Гилле (Verfahren zum Herstellen eines langsam abbindenden Zementes oder Betons. Gille Fritz) [Verein Deutscher Zementwerke e. V.]. Пат. ФРГ 950446, 11.10.56

При помоле клинкера или при приготовлении бетонной смеси добавляется соль муравьиной к-ты, преимущественно кальциевая, или же в-ва, образующие нужные соли в материале, напр. муравьиная к-та. Г. Копелянский

61321 П. Процесс производства легкого бетона. Ульфстедт (Process for manufacturing lightweight concrete. Ulfstedt Leo Torsten) [Casius Corp. Ltd.]. Пат. США 2740722, 3.04.56

Смесь для произ-ва легкого бетона содержит вяжущее, минер. наполнитель, воду и порообразователь Al-пудру. В качестве примеси смесь содержит хроматы, ванадаты и молибдаты. Для ослабления их окисляющего действия добавляются водн. р-ры хлоридов и сульфатов Fe и соответственное кол-во Al-пудры для поддержания и ускорения р-ции выделения H_2. М. Степанова

61322 П. Способ получения пористых строительных материалов. Викне (Framgangsmåte for framstilling av porøse materialer for anvendelse til bygge, isolasjonsmaterialer og andre gjenstander. Wikne Sverre). Норв. пат. 84795, 7.03.55

Способ получения пористых строительных и изоляционных материалов из цемента и других вяжущих с добавкой гранулированного клея (ГК) отличается тем, что применяют затвердевший ГК. Гранулирование клея производят щетками, вращающимися по поверхности диска фильеры, из которой выдавливают р-р клея (альгината, водорастворимых эфиров целлюлозы, рыбьего клея или крахмала), причем фильера и щетки помещены в р-р $CaCl_2$, находящийся в ванне, в которой твердеют гранулы клея. Пример. 50 *кг* портландцемента смешивают с водой и 150 *кг* песка и добавляют к замесу 200 *л* ГК. К. Герцфельд

61323 П. Способ увеличения прочности сцепления битума или битумных смесей с твердыми материалами (Fremgangsmåde til forøgelse af klaebeevnen af bitumen eller bituminøse blandinger over for faste materialer) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Датск. пат. 80989, 14.05.56

Способ увеличения адгезии битума к твердому материалу отличается тем, что к битуму добавляют амин, содержащий $\geqslant 2$ NH_2-групп (напр., этилендиамин) или одну NH_2- и одну OH-группу (напр., алканоламин), в таком кол-ве, чтобы при нагревании битума, из высокомолекулярных к-т в нем содержащихся, напр. нафтеновых, и амина образовался амид к-ты с одной свободной NH_2 или OH-группой. В качестве аминов применяют пропилен- и гексаметилендиамины, диэтилентриамин, триэтилентетрамин или тетраэтиленпентамин. Нагревание смеси производят в две стадии до 60—100° для образования соли амина и к-ты и затем до 100—150° для превращения соли в амид. Пример. К битуму с кислотным числом 2,4 при 90° добавляют 0,4% этилендиамина и повышают т-ру на 1 час до 180—200°. 93 ч. гранитного щебня смешивают с 7 ч. смеси битума с этилендиамином, разб. 20% керосина; через 24 час. пребывания под водой 70—80% щебня сохранило пленку битума, в контрольном образце (без этилендиамина) пленку битума сохранило 0—5% щебня. К. Герцфельд

61324 П. Способ производства подкладочных минеральных плит битуминированных холодным способом. Вильд (Verfahren zur Herstellung von lager- und kalt einbaufähigem bituminiertem Gesteinssplitt. Wild Egon) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 942077, 26.04.56

Метод приготовления битуминированных минер. плит заключается в том, что минер. плитка покрывается сначала смесью маловязкой горячей смолы и стеаринового пека, а затем холодной битумной эмульсией. В качестве маловязкой горячей смолы могут быть использованы обезвоженная каменноугольная смола, сырая смола, смоляное масло или их смесь. Кроме стеаринового пека, могут употребляться высококипящие жирные к-ты и остатки дистилляции парафина. Г. Стельмах

61325 П. Электроизолирующие материалы (Electric insulating materials) [General Electric Co.]. Англ. пат. 729682, 11.05.55

Метод произ-ва изолирующих прокладок для электронных трубок, состоящих из листового асбеста, который может содержать до 10% бентонита или другой глины, включает погружение асбеста в кол. р-р двуокиси Si, полученный гидролизом силиката свободной галогенной к-той. Мокрые листы сушат на воздухе, каландируют для устранения шероховатости поверхности и подвергают обжигу при 450—650° в течение времени от 45 мин. до 30 сек. Затем штампуют прокладки нужной формы. Прокладки могут быть улучшены опрыскиванием Al_2O_3, напр. в виде суспензии в нитроцеллюлозе, после обжига. Я. Зельцер

См. также: Действие воды на силикаты и алюминаты Ca 60105. Получение пены для пенобетона 62607. Техника безопасности 62770

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

61326. Определение жесткости воды комплексонометрическим методом. Харт (Determinación de la dureza del agua por el método «chelación». Hart L.), Rev. farmac. Cuba, 1957, 35, № 1, 21—22 (исп.)

61327. Определение железа в воде дипиридиловым методом. Муто, Сато (醸造用水中鉄の定量. 醸造用水の分析法に關する研究 第 2 報. Bipyridine (又は Dipyridyl) 法の檢討. 武藤浩, 佐藤久光), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1955, **50**, № 5, 55—53 (японск.; рез. англ.)

Для определения Fe^{2+} в воде в малых конц-иях (0,01—0,1 *мг/л*) рекомендуется следующий измененный стандартный метод. К пробе воды (50 *мл*) в пробирке Несслера добавляют 1 *мл* 0,1%-ного р-ра дипиридила, 5 *мл* 10%-ного р-ра Na_2SO_3, 1 *мл* HCl (1 : 3) и через 10—30 мин. сравнивают окраску пробы и эталонов. При конц-ии Fe^{2+} > 1,5 *мг/л* применяют стандартный метод. Б. Застенкер

61328. Определение анионоактивных синтетических детергентов в воде и сточных водах. Финч (Determination of anionic syndets. Finch John), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 9, 361 (англ.)

Потребные реактивы. I. Р-р 10 *г/л* Na_2HPO_4, pH которого доведен до 10 добавкой NaOH. II. Р-р 0,35 *г/л* метиленового синего. III. Р-р 0,35 *г/л* метиленового синего, к которому добавлено 6,5 *мл/л* конц. H_2SO_4. IV. $CHCl_3$. V. Р-р 0,1 *г/л* диоктилсульфосукцината Na, который для приготовления стандартных р-ров разбавляют в 10 раз. Для анализа 10 *мл* СВ помещают в делительную воронку и доводят до 100 *мл* дистил. водой. После добавления 10 *мл* **I**, 5 *мл* **II** и 15 *мл* **IV** и встряхивания, слой IV отделяют во вторую делительную воронку со смесью 110 *мл* дистил. воды и 5 *мл* **III**. При отделении слоя **IV** из второй воронки его пропускают через вату, смоченную **IV**, и собирают в мерную колбу емк. 50 *мл*. К водн. вытяжке, оставшейся в первой воронке, добавляют еще 2 раза по 10 *мл* **IV**, все вытяжки **IV** собирают вместе, содержимое мерной колбы доводят до метки **IV** и определяют оптич. плотность. Для расчетов пользуются калибровочной кривой, построенной исходя из 5, 10, 15 и 20 *мл* **V**, обработанных в тождественных условиях. Сульфиды мешают определению и их следует окислить. При малых конц-иях детергентов (речная вода) берут пробу объемом 100 *мл*. Э. Мингулина

61329. Задачи и цели поддержания чистоты водотоков и водоемов. Яг (Aufgabe und Ziel der Gewässerreinhaltung. Jaag O.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 13, 277 (нем.)

61330. Охрана природных вод от загрязнения и народнохозяйственное использование сточных вод. Рудольф (Ochrona wód przed zanieczyszczeniem oraz gospodarcze wykorzystanie ściekow. Rudolf Zygmunt), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, **30**, № 4, 145—148 (польск.)

61331. О способах предотвращения загрязнения водоемов сточными водами. Байер (Jeszcze raz w sprawie właściwych metod ochrony wód przed zanieczyszczeniem ściekami. Bajer Kazimierz), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, **30**, № 7, 243—245 (польск.)

61332. Характеристика загрязнения и самоочищающей способности реки Вислы на протяжении 224 *км* от ее истока. Туробойский (Zanieczyszczenia i zdolność samooczyszczania rzeki Wisły na odcinku od km 0 do km 224. Turoboyski Lesław), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, **30**, № 6, 207—212 (польск.)

61333. О загрязнении реки Вислы в районе Яблонны. Высоцкая, Томашевская, Чиж, Прашкевич (O zanieczyszczeniu Wisły w okolicy Jablonny. Wysocka H., Tomaszewska M., Czyż K., Praszkiewicz A.), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, **30**, № 9, 358—360; № 10, 397—398 (польск.)

61334. Загрязнение поверхностных вод в Европе. Зейдлинг (Die Wasserverunreinigung in Europa. Seidling Josef), Gas, Wasser, Wärme, 1957, **11**, № 1, 10—13 (нем.)

61335. О загрязнении рек в Люксембурге. Бартель (Sur la pollution de nos cours d'eau. Barthel J.), Rev. techn. luxembourg., 1956, **48**, № 4, 211—215 (франц.)

61336. К вопросу о нормировании анилина в общественных водоемах. Обухов П. Ф., Тр. Благовещен. гос. мед. ин-та, 1956, **2**, 174—183

См. РЖХим, 1956, 51775.

61337. Борьба с биологическими помехами, нарушающими нормальную эксплуатацию водохранилищ. Шимановский Б. А., Электр. станции, 1956, № 7, 18—21

Для борьбы с зарастанием водохранилищ рекомендуется Na-соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты, входящая в состав гербицида АЕ-1. Препарат применяется в виде гранул или р-ра. В качестве профилактич. мероприятия рекомендуется обработка $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ дозами 0,3—0,7 *мг/л*. Л. Милованов

61338. Успехи в области водоснабжения в 1956 г. Меррифилд (Water supply progress in 1956. Merryfield Fred), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 1, 1—13 (англ.)

61339. Перспективное планирование водоснабжения. Уолман (Long range planning for water service. Wolman Abel), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 12, 534—536 (англ.)

61340. К вопросу о водоснабжении г. Зеленодольска. Петухов Н. И. Сб. научн. работ. Казанск. гос. мед. ин-т, 1957, вып. 1, 125—130

61341. Развитие представлений о качестве воды. Мак-Ки (Changing concepts of water quality. McKee Jack E.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, **49**, № 1, 27—33 (англ.)

61342. Контроль за малыми системами водоснабжения. Бейти (Control of small water systems. Baty M. W.), Southwest Water Works J., 1957, **38**, № 10, 12, 14—16 (англ.)

61343. Новый префильтр на водопроводной станции г. Антверпена средней производительностью 180 000 *м³* в сутки (Le nouveau préfiltre de la Société de distribution des eaux de la ville d'Anvers. C. L.), Techn. trav., 1957, **33**, № 1—2, 28—32 (франц.)

61344. Новая станция водоснабжения г. Гамильтон (Огайо). Огенстейн, Керн (Abandoned well field reconditioned to augment «four-cornered» system. Augestein Harold W., Kirn Howard), Water Works Engng, 1957, **110**, № 1, 44—46, 71, 73 (англ.)

Станция производительностью 23 000 *м³/сутки* получает воду из 4 скважин (жесткость ~ 6 *мг-экв/л*). Вода подвергается аэрированию (удаление CO_2 и окисление Fe^{2+}) и содоизвестковому умягчению с одновременной коагуляцией $Al_2(SO_4)_3$ в акселейторах (снижение жесткости до 1,7 *мг-экв/л*). После карбонизации вода фильтруется (скорость 5 *м/час*), хлорируется (предусмотрена возможность дозирования Cl_2 в исходную воду) и фторидируется Na_2SiF_6. М. Лапшин

61345. Советские конструкции установок для очистки воды и их испытание в Чехословакии. Мацкрле, Мацкрле, Мичан, Тесаржик (Sovětské konstrukce na úpravu vody a naše poznatky. Mackrle V., Mackrle S., Mičan V., Tesarik J.), Voda, 1957, **36**, № 3, 71—74 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

61346. Заметки о фильтровании воды. Саймонс (Notes on water filtration. Symons George E.), Water and Sewage Works, 1956, 103, 15 June, 185, 187 (англ.)

Общие сведения о фильтрующих материалах, типах осветительных фильтров и их эксплуатации. В современных конструкциях фильтров предусматривают верхнюю промывку и отказываются от применения воздуха для взрыхления. Н. Субботина

61347. Опыт эксплуатации осветлителя системы ВНИИГС. Нагорков, Гребнев (Provozní zkušenosti s čiřičem konstrukce VNIIGS. Nagornov N., Grebněv V.), Voda, 1957, 36, № 1, 23—24 (чешск.: рез. русск., англ., нем.)

61348. Новый метод фильтрования жидкостей. Берг (Een nieuwe methode voor de filtratie van vloeistoffen. Berg L. C. H. van den), Bedrijf en techn., 1957, 12, № 271, 46—48 (гол.)

Описана станция водоподготовки, работающая по принципу 2-поточного фильтрования. М. Лапшин

61349. Польские хлораторы Cl-5-54 и Cl-5-55. Лып (Polskie chloratory Cl-5-54 i Cl-5-55. Łyp Bohdan), Gaz, woda, techn. sanit., 1957, 31, № 2, 76—78 (польск.)

61350. Фторидирование питьевой воды с целью предотвращения кариеса. Парма (Fluorování pitné vody v prevenci zubního kazu. Parma Č.), Časop. lékařů českých. 1957, 96, №13, 401—405 (чешск.: рез. русск., англ., франц.)

Обзор. М. Л.

61351. Установка для фторидирования воды в г. Чикаго. Бейлис (Chicago starts new fluoriration plant. Baylis John R.), Water Works Engng, 1956, 109, № 8, 727—729 (англ.)

61352. Новые направления удаления железа из марганца из подземных вод. Новак (Nové směry v úpravě podzemních železitých a manganatých vod. Novák Zd.), Voda, 1956, 35, № 1, 8—12 (чеш.)

Рассмотрен процесс удаления Fe^{2+} и Mn^{2+} из подземных вод (ПВ). Наиболее важным этапом является аэрирование ПВ и хлорирование. На окисление 1 *мг* Fe^{2+} требуется 0,145 *мг* $O_2 \cdot Cl_2$ применяют для ПВ с большой конц-ией Fe^{2+} (4—5 *мг/л*), вводят его перед аэрированием. Окончательное удаление Mn и Fe происходит на скорых фильтрах. При конц-ии $Fe^{2+} > 6$ *мг/л* после аэрирования осаждают $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, добавляя 2—3 *мг/л* активированной SiO_2. На скорые фильтры должна поступать вода с конц-ией $Fe^{2+} < 0,3$ *мг/л*. Mn^{2+} удаляют с помощью $KMnO_4$, прибавляя его после окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в дозах 2 *мг* $KMnO_4$ на 1 *мг* Mn^{2+}. С. Яворовская

61353. Умягчение воды. Мэн Най-чан (天然水的軟化處理. 孟乃昌), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1957, № 2, 32—37 (кит.)

Общие сведения. М. Л.

61354. Применение ионитов для обработки питьевых вод. Кутри. Трюффер (Emploi des résines échangeuses d'ions pour le traitement des eaux d'alimentation. Coutris R., Truffert L.), Rev. hyg. et méd. sociale, 1956, 4, № 7, 673—677 (франц.)

61355. Обескремнивание воды известкованием в Чехословакии. Ткачев В. В., Энергох-во за рубежом, 1956, № 6, 51—52

61356. Влияние детергентов на водоснабжение и методы их удаления. Вон (Effect of detergents on water supplies and methods of controlling them. Vaughn James C.), Municip. Utilities Mag., 1956, 94, № 4, 30—31, 46, 48, 50, 52—53 (англ.)

Синтетические детергенты (СД), поступая в канализацию, не окисляются полностью на очистных сооружениях и попадают с очищ. СВ в реки, в результате чего водопроводными станциями забирается вода, содержащая в заметных конц-иях СД. При конц-иях СД 0,001% вода приобретает неприятный запах и привкус, а при конц-ии СД 0,01% ухудшается работа водопроводных очистных сооружений (образование пены в отстойниках, затруднение коагулирования). Вода после фильтрования сохраняет окраску, а конц-ия Fe в ней возрастает до 0,3 *мг/л*, что обусловлено пептизацией окислов Fe и Mn. Хорошие результаты дает коагулирование воды $Al_2(SO_4)_3$ и активированной SiO_2 при известковании. Запах и привкус удаляются ClO_2. Л. Фальковская

61357. Водоподготовка как фактор, способствующий экономии топлива. Дрейн (Water treatment as an aid to fuel economy. Drane C. W.), Fuel Econ. Rev., 1957, 35, 97—99 (англ.)

61358. О значении воды в металлургической промышленности. Мозель (Coup d'oeil sur les eaux en sidérurgie. Mosel Pierre), Rev. techn. luxembourg., 1956, 48, № 4, 208—210 (франц.)

61359. Методы подготовки воды, используемой в пищевой промышленности. Бурн (Les eaux alimentaires. Bourne Henri—Jacques), Courrier normalis., 1956, 23, № 132, 657—664 (франц.)

61360. Требования к воде, используемой в молочной промышленности. Ломас (Better water for the milk industry. Lomas J.), Milk Ind., 1957, 40, № 2, 54—57 (англ.)

61361. Бытовые и промышленные сточные воды. Дженсен (Sewage and industrial wastes in 1956. Jensen Emil C.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 2, 49—61 (англ.)

Обзор работ за 1956 г. М. Л.

61362. Доклад Комитета по синтетическим детергентам.— (Report of the Committee on Synthetic Detergents.—), Brit. Waterworks Assoc. J., 1956, 38, № 298, 1—60; discuss. 1957, 39, № 304, 37—42 (англ.)

Рассмотрен комплекс вопросов, связанных с получением, применением синтетич. детергентов (СД) и влиянием их на процессы очистки СВ и питьевых вод, а также на состояние водоемов. Поступление СД с бытовыми СВ в канализационную систему вызывает смыв с поверхности труб жировой пленки, которая предохраняет трубы от коррозии. При поступлении СД на очистные сооружения наблюдается энергич. пенообразование (особенно в аэротенках). Борьба с пенообразованием ведется: разбиванием пены струей очищ. СВ (расход ~10% от общего притока СВ); применением пеногасителей (продукты переработки минер. масел; расход 2—3 *мг/л*). При наличии хорошо нитрифицирующего активного ила пенообразование почти отсутствует. СД вызывают некоторое торможение процессов нитрификации. Снижение конц-ии СД при биохим. очистке незначительно (максимум на 40—60%). Наличие СД в конц-ии 10 *мг/л* вызывает ухудшение состава очищ. СВ. Загрязнение водоемов СД происходит вследствие поступления их с очищ. СВ. Конц-ия СД в речной воде колеблется от 0,1 до 1 *мг/л*. Присутствие СД снижает скорость растворения O_2. При очистке питьевых вод нельзя обеспечить полное удаление СД. Поэтому необходим систематический контроль за конц-ией СД в неочищ. и очищ. СВ, в речной и питьевой воде. Отмечается целесообразность проведения исследований по замене существующих СД новыми, не вызывающими пенообразования и быстро окисляющимися при очистке СВ. Н. Лукиных

61363. Замена тонких сит первичными отстойниками на станции очистки сточных вод. Смит, Гиллеспи (30-year-old finescreening plant replaced by primary treatment. Smith, Gillespie), Waster Engng, 1957, 28, № 1, 14—16 (англ.)

61364. Очистка сточных вод на биофильтрах в вакуум-фильтрование осадка. Опыты, проведенные в Ридинге в 1949—1954 г. Барраклаф (Biological filtration of sewage and vacuum filtration of sludge. Experimental work at Reading, 1949—1954. Barraclough D. H.), J. Instn Sanit. Engrs, 1955, 54, № 2, 124—140; discuss. 141—152; J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 4, 361—368, discuss. 369—376; 1955, № 2, 143—144 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 65919.

61365. **Новая станция очистки сточных вод в Трафальгаре (Онтарио).**—(New Trafalgar sewage plant has million gallon capacity.—), Engng and Contract Rec., 1956, 69, № 9, 122, 124, 126, 128, 130—131 (англ.)

61366. **Промышленность и проблема сточных вод. Фор** (De industrie en het afvalmaterprobleem. Fohr F. G.), Chem. courant, 1957, 56, № 1792, 76—80, 82 (гол.)

61367. **Проблема сточных вод в Штирии. Хацмука** (Steirische Abwasserprobleme. Hazmuka Paul), Oesterr. Wasserwirtsch., 1957, 9, № 2-3, 30—36 (нем.)

61368. **Основные направления и возможности развития химической очистки сточных вод. Цеэндер** (Grundlagen und Entwicklungsmöglichkeiten der chemischen Abwasserreinigungsverfahren. Zehender F.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 13, 282 (нем.)

61369. **Область применения химических методов очистки сточных вод. Цеэндер** (Der Anwendungsbereich der chemischen Abwasserreinigungsverfahren. Zehender F.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 13, 277—278 (нем.)

61370. **Проектирование сооружений для химической очистки сточных вод. Отт** (Das Planen von chemischen Abwasserbehandlungsanlagen. Ott Rudolf), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 13, 278—281 (нем.)

61371. **Процессы осаждения и коагуляции. Штумм** (Fällungs- und Koagulationsverfahren. Stumm Werner), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 13, 286—288 (нем.)

Краткое изложение физ.-хим. основ процессов. Указывается на наличие оптимальной зоны pH при коагуляции (для солей Al^{3+} 5—7, Fe^{3+} 4—7, Fe^{2+} >9). Эффект коагуляции зависит, кроме того, от ряда других факторов (солевого состава воды, природы удаляемых примесей и т. д.). Процесс коагуляции может сочетаться с другими процессами очистки СВ, напр. с биохим. очисткой. Иногда для удаления ряда примесей СВ используется адсорбционная способность гидроокисей металлов (удаление радиоизотопов, фторидов, соединений фосфора). О. Мартынова

61372. **Аппаратура и приборы для химической очистки промышленных сточных вод. Куйзель** (Die technischen und apparativen Hilfsmittel zur chemischen Abwasserreinigung. Kuisel H. F.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 13, 291—293 (нем.)

Схемы установок, аппаратуры и контрольно-измерительных приборов для перемешивания, дозирования реагентов, нейтр-ции, окисления-восстановления, теплообмена и других операций. Н. Ваксберг

61373. **Замер расхода сточных вод.**— (Messung von Abwassermengen.—), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 13, 297 (нем.)

61374. **Применение дозаторов и анализирующих аппаратов при очистке промышленных сточных вод. Брадке** (Einsatz von Dosiermaschinen und Analysengeräten in der industriellen Abwasser-Reinigung. Bradke Hans Joachim), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 14, 311—313 (нем.)

Описаны дозирующие и анализирующие аппараты различных систем и их применение (примеры: полностью автоматизированная нейтрализация кислых СВ, обезвреживание циансодержащих СВ). А. Смирнов

61375. **Влияние сточных вод от обработки металлов на очистку бытовых сточных вод. Петтет** (Effect of metal finishing wastes on sewage purification. Pettet A. E. J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 1, 36—49. Discuss., 49—57 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 72587.

61376. **Осветление токсичных сточных вод цехов гальванических покрытий. Витман** (Klärung giftiger Abwässer in Galvanik-Betrieben. Wittmann Josef), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, 48, № 2, 81—86 (нем.)

61377. **О бактерицидных свойствах сланцевых фенолов. Кикерпиль Э.,** Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1957, А, № 85, 10

61378. **Сброс сточных вод консервного завода в р. Колумбию после первичного отстаивания. Раньян** (Columbia River dilution simplifies treatment of sewage-cannery wastes. Runyan Marvin W.), Wastes Engng, 1957, 28, № 1, 20—22 (англ.)

61379. **Практика использования канализационного осадка в шт. Вашингтон. Ливер** (Sludge disposal practices in the Pacific Northwest. Leaver Robert E.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 3, 323—328 (англ.)

Приведены сравнительные данные о процентном содержании общего N, P_2O_5, K и органич. в-в в различных типах канализационного осадка (сброженный первичный, смесь с биопленкой, сброженный активный ил, ил после термич. сушки) и в применяемых удобрениях (навоз, птичий помет, тук и т. д.). Жидкий сброженный осадок используется в питомниках, на лугах. Сбыт подсушенного осадка не встречает затруднений. Использование несброженного осадка запрещается. В. Разнощик

61380 К. **Методы анализа воды, накипи и шлама. Смирнов А. С. М.,** Трансжелдориздат, 1957, 168 стр., илл., 5 р. 55 к.

61381 К. **Методы химического анализа исходных и очищенных бытовых сточных вод.** (Methods of chemical analysis as applied to sewage and sewage effluents. London, H. M. S. O., 1956, VI, 96 pp., ill., 10 sh.) (англ.)

61382 К. **Сравнительная оценка методов лабораторного определения объема осадка сточных вод. Бабаянц Р. А.** М., Медгиз, 1956, 120 стр., илл., 3 руб.

61383 К. **Влияние промышленных сточных вод на органолептические свойства воды водоемов и способы их определения. Шенгелия И. И.** Тбилиси, Грузмедгиз, 1956, 77 стр., 2 р. 30 к.

61384 К. **Сброс бытовых сточных вод и других удаляемых с водой отбросов. Имхофф** (Disposal of sewage and other waterborne wastes. Imhoff Karl et al. Butterworth and Co., 1956, 356 pp., ill., 45 sh.) (англ.)

61385 К. **Сточные воды пищевой промышленности. Скальский** (Gospodarka ściekami przemysłu spożywczego. Skalski Kazimierz. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekk. i Spożywcz, 1956, 346, 2 nlb. s., il., 33.10 zł.) (польск.)

61386 Д. **Исследование физико-химических условий промывки пара в потоке от кремниевой кислоты. Алейников Г. И.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. энерг. ин-т, М., 1957

61387 Д. **Физические методы удаления из воды растворенных газов в процессе водоподготовки. Кастальский А. А.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. инж.-строит. ин-т, М., 1957

См. также: Анализ Ca^{2+}, Mg^{2+} 60812, 60836; SO_4^{2-} 60797; PO_4^{3-} 60865; органич. P 60895; алифатич. амины 60898; полярограф. анализ 60877; автоматическ. титрование 62754. Св-ва примесей: кинетика разложения $NaHCO_3$ 60159; кинетика полимеризации SiO_2 60304. Физ.-хим. основы технологии: экстракция 62703. Внутрикотловые процессы: механизм испарения 60088. Иониты: обзор 62050, 62057; применение 62053; расчет фильтров 60263; молекулярная сорбция 60266; обменная емкость анионитов ТН и H_0 60269; селективные катиониты 62052; синтез анионитов 62122, 62123. Кор-

розия: канализационных систем 62617, 62628; каустическая хрупкость 62615. Утилизация и удаление отходов: сульфитные щелока 62185. Аппараты и к.-и. приборы: градирни 62689; экстракторы 62704. Подготовка воды для пром. надобностей: в бумажной пром-сти 62227

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

61388. Термическая переработка углей и сланцев. Прин (Pyrolysis of coal and shale. Prien Charles H.), Industr. and Engng Chem., 1956 **48**, № 9, № 2, 1653—1657 (англ.)

В 9-ом ежегодном обзоре работ по термич. переработке угля и сланца приводятся материалы за период с декабря 1954 г. по апрель 1956 г. по механизму и кинетике пиролиза углей и сланцев, свойствам исходного сырья, работе коксовых печей, свойствам кокса и побочных продуктов коксования, методам анализа и испытаний. Библ. 88 назв. Н. Гаврилов

61389. Развитие коксохимической промышленности. Диршке (Development of the coke oven industry. Dierschke A.), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, **35**, № 347, 157—165 (англ.)

Краткий обзор строительства фирмой Копперс коксохимич. и газовых з-дов в ряде стран. В частности, указывается на пуск в Японии в 1955 г. з-да по произ-ву синтез-газа для получения NH_3 производительностью 0,25 млн. *нм³/сутки*, пуск опытного з-да по произ-ву городского газа из пылевидного топлива под давлением и др. Д. Цикарев

61390. Классификация углей по их теплотворности. Спаджари (La resa termica elemento caratteristico per la classifica dei carboni. Spaggiari M. A.), Gas (Roma), 1955, **5**, № 6, 174—179 (итал.)

61391. О пригодности углей Львовско-Волынского месторождения для целей газификации. Даль В. И., Фоменко О. С., Аненкова Г. В., Газ. пром-сть, 1957, № 1, 7—11

Угли шахт №№ 4 и 7 Львовско-Волынского месторождения по свойствам близки к газовым углям Донецкого бассейна; при одинаковых выходах продуктов полукоксования первичный газ из углей шахт 4 и 7 отличается однако повышенным содержанием CO_2. По шлакообразующей способности угли из шахты 7 относятся к топливам с золой средней интенсивности шлакования, приближающейся к тугоплавкой. Угли из указанных шахт пригодны для газификации в стационарном слое в современных механизированных газогенераторах. Н. Гаврилов

61392. Изменение некоторых физических свойств при графитизации и обугливании. Хонда. Оути (炭化ならびに石墨化における 2,3の物理性の變化。本田英昌, 大内公耳), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1954, **33**, № 331, 579—586 (японск.; рез. англ.)

Высказано предположение, что уголь представляет собой трехмерный полимер, состоящий из ароматич. ядер, связанных между собой алифатич. или кислородными мостиками. Рассмотрены изменения в содержании С и Н при термообработке (до 2000°) нескольких углей; по мере повышения т-ры размеры ядер в продуктах обугливания увеличиваются, а межъядерные связи разрушаются. Приводятся и обсуждаются данные об уд. весе, магнитных свойствах и электрич. сопротивлении продуктов обугливания (до 2000°) целлюлозы, глюкозы, бурых углей, каменных углей, антрацита, сажи, нефтяного кокса и каменноугольного пека. Для объяснение различий в механизме обугливания и строении исследованных материалов. Э. Тукачинская

61393. Зависимость реакционной способности от величины поверхности зерен угля. Медведев К. П., Петропольская В. М., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, № 12, 129—133

Зависимость реакционной способности углей (У) различных марок от степени измельчения, изучали по р-ции взаимодействия их с элементарной S при т-ре 350 ± 3°. Опытами с применением радиоизотопа S^{35} доказано, что в принятых условиях разложения пирита и органич. S-соединений не происходило. Определяли кол-во H_2S, выделившегося при нагревании в течение 1 часа смеси 1 *г* У и 1 *г* серного цвета. При величине зерна 2 *мм* У практически не выделяли заметных кол-в H_2S. По мере измельчения У марок $Г_2$, $Ж_1$, К и $ПС_1$ от 0,75 до 0,025 *мм* в виде H_2S выделялось от 0.04 до 1.30% содержащегося в органич. массе У водорода. Приведены данные о составе продуктов р-ции и о ур-ниях р-ций S с витренами У. Н. Гаврилов

61394. Состав, степень метаморфизма и воспламеняемость углей. Эссенхай (Constitution, rank index and inflammability of coals. Essenhigh P. H.), Fuel, 1955, **34**, № 4, 497—501 (англ.)

Различные методы определения воспламеняемости и горючести углей дают значительно расходящиеся между собой результаты. Степень метаморфизма оказывает большое влияние на воспламеняемость, поскольку она сказывается на выходе летучих в-в. Динамика выделения летучих определяет взрывообразный характер горения пылевидного угля. В. Загребельная

61395. Химическое строение и свойства угля. I. Элементарный состав и удельный вес. Кревелен, Чермин. II. Отражательная способность. Хюнтьес, Кревелен. III. Молекулярная рефракция. Схёйер, Кревелен. IV. Пористая структура угля. Звитеринг, Кревелен. V. Содержание ароматики и летучие вещества. Кревелен. Чермин. VI. Теплотворность. Схёйер, Кревелен (Chemical structure and properties of coal. I. Elementary composition and density. Krevelen D. W., van, Chermin A. G. II. Reflectance. Huntiens F. J., Krevelen D. W. van. III. Molar refraction. Schuger J., Krevelen D. W. van. IV. Pore structure. Zwietering P., Krevelen D. W. van. V. Aromaticity and volatile matter. Krevelen D. W. van, Chermin A. G. VI. Calorific value. Schuyer J., Krevelen D. W. van), Fuel, 1954, **33**, № 1, 79—87, 88—103; № 2, 176—183, 331—337, 388—347, 348—354 (англ.)

I. Найдено соотношение, связывающее строение угля с его уд. весом и позволяющее вычислять число циклов, приходящееся на каждый атом С, и долю ароматич. С. Эти величины получены для нескольких витринитов, которые рассматриваются в качестве представителей различных стадий углефикации (У).

II. Настоящее исследование было проведено для детального изучения обнаруженных Seyler'ом (J. Inst. Fuel, 1943, **16**, 134—141) различий в отражательной способности углей в зависимости от степени У.

III. Величина молекулярной рефракции (МР) на каждый атом С витринитов является, по-видимому, важным структурным параметром. При сравнении эксперим. значения МР с его расчетным значением, полученным аддитивно из величин атомной рефракции, обнаруживается некоторое приращение МР на атом С, которое, очевидно, является критерием размера конденсированных ароматич. систем. Этот размер определен для углей различных стадий У. Описан ход изменений в строении структурных единиц макромолекул угля в процессе У.

IV. Пористую структуру угля исследовали, адсор-

бируя газ при ~20°, измеряя уд. вес угля в гелии при низких т-рах и определяя проникновение ртути при высоких давлениях. Полученные данные показывают, что кроме макропор с небольшой поверхностью, в угле имеются мельчайшие поры, аналогичные порам цеолитов. Характер этих микропор, таков, что их можно считать присущими структуре самого угля (подобно известным порам в органич. кристаллах).

V. Разработан графико-статистич. метод, позволяющий определять содержание ароматики (СА) в угле, исходя из данных элементарного анализа и уд. веса угля при 20°. Получаемые значения СА находятся в достаточно хорошем согласии с значениями СА, рассчитанными по данным структурно-группового анализа (см. выше, ч. 1). Существует определенное соотношение между СА и содержанием связанного С (его находят при определении выхода летучих) и долей ароматич. С. Поэтому в первом приближении можно рассчитывать СА по содержанию летучих.

VI. Выведено ур-ние, позволяющее рассчитывать теплотворность угля, исходя из его хим. строения и состава. В отличие от большей части ранее выведенных ур-ний, оно справедливо не только для угля, но и для любого органич. соединения. Расчетные величины находятся в хорошем соответствии с эксперим. данными. Так как различия в структуре оказывают сравнительно небольшое влияние на величину теплотворности, последняя не может быть использована для суждения о строении. Э. Тукачинская

61396. **Удельные веса низинных торфов. Зегеберг** (Zur Kenntnis der spezifischen Gewichte von Niedermoortorfen. Segeberg H.), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1955, **71**, № 2, 133—141 (нем.)

Между содержанием минер. примесей в торфе и его уд. весом (УВ) наблюдается, примерно, линейная зависимость. Все низинные торфы целесообразно разделить на ряд групп по содержанию в них минер. примесей. Средний УВ беззольного торфа составляет 1,45 с колебаниями в пределах 1,29—1,57. Разность УВ натурального и беззольного торфа с большой точностью может быть подсчитана по ур-нию $s_1 - s_2 = 0{,}00836\ x - 0{,}012$. Поскольку УВ беззольного торфа сильно колеблется, он должен быть предварительно определен по степени его разложения (приближенно). В. Загребельная

61397. **Барабанная сушка нидерлаузицких углей до весьма низкого влагосодержания. Рамлер, Баунак** (Trommeltrocknung Niedelausitzer Kohle auf extrem niedrige Wassergehalte. Rammler Erich, Baunack Fritz), Freiberger Forschungsh., 1956, **A**, № 50, 48—60 (нем.)

Сушка исследовалась в барабане диам. 0,6 *м* и длиною 3 *м*. Рассматривается влагосодержание различных классов по крупности сушеного угля. Между влагосодержанием угля и т-рой газов, выходящих из сушилки, существует отчетливая зависимость. Т-ра отходящих газов составляет 170—180° при сушке угля до влажности 6%. Максим. тепловое напряжение сушилки 600 000 *ккал/м²·час*. Приводится зависимость между производительностью сушилки и скоростью вращения ее. Унос пыли относительно невелик, 4—8% на обрабатываемый уголь. Ультра-тонкая пыль, выделяемая в циклоне, содержит 32% класса 60 μ. Снижение влажности нидерлаузицкого бурого угля до 4—6% позволяет успешно газифицировать его в генераторах Винклера. Установлено, что сушка продуктами горения представляет опасность вследствие высокой т-ры их и наличия O_2. В ряде случаев целесообразно использовать для сушки физич. тепло генераторного газа, отводимого из генераторов Винклера. Результаты, полученные на опытной установке, могут быть с успехом перенесены в заводскую практику. В. З.

61398. **Некоторые замечания об изменениях бурого угля при сушке. Баунак, Рамлер** (Einige Bemerkungen über Veränderungen der Braunkohle bei der Trocknung. Baunack Fritz, Rammler Erich), Freiberger Forschunghs., 1956, **A**, № 52, 66—82 (нем.)

При сушке бурого угля (СУ) происходят многочисленные изменения его структуры и хим. свойств поверхности. Усадка при СУ протекает по тем же законам, что и при сушке обычных капиллярно-пористых тел. Приводится уточненная методика определения объемного веса угля при помощи пикнометра. Насыпной вес угля имеет миним. значение при определенной влажности. Экспериментально определяется часть объема пор угля, заполненного водой при различных значениях влагосодержания. В результате усадки и распадения частиц угля, содержание мелких классов при СУ возрастает на 20—30%. Влажность в воздушно-сухом состоянии определяется технологией предварительной СУ. Приводятся кривые равновесия водяного пара в зависимости от влажности угля и относительной влажности воздуха. С точки зрения влагоустойчивости брикетов важно определять изменение объема угля, адсорбирующего водяные пары. Необратимая усадка при СУ не зависит от того, проводится ли сушка в эксикаторе при помощи адсорбентов, или в сушильном шкафу. В. Загребельная

61399. **Обогатимость коксующихся углей по сере, азоту и индексу коксуемости. Сато, Мияцу** (原料炭の硫黄，窒素，コークボタン指數に關する可洗性について．佐藤武彦，宮津隆)，燃料協會誌， Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1955, **34**, № 343, 633—637 (японск.; рез. англ.)

Термин «обогатимость», применяемый для выражения соотношения между содержанием золы в обогащаемом угле и выходом фракций, может быть распространен на соотношение между содержанием S и N и индексом коксования с одной стороны и выходом фракций с другой. Эти зависимости также могут характеризовать процесс обогащения угля. Проведены исследования 14 проб японских углей и 5 проб импортных. Исследованиями установлено, что имеется тесная связь между содержанием S, N и индексом коксуемости. У. Андрес

61400. **Применение отходов лесохимической и целлюлозной промышленности в качестве пенообразователей для флотации углей. Малиновский В. А., Галигузов Н. С.** В сб.: Обогащение углей. Вып. 3. М., Углетехиздат, 1956, 72—76

Показано, что наиболее эффективным пенообразователем из исследованных отходов является «желтое масло» — не содержащий фенолов продукт ректификации сульфатного скипидара-сырца. При дозировке 30—40 *г/т* «желтое масло» резко уменьшает расход сульфированного керосина и улучшает флотацию угля; при этом зольность хвостов флотации составляет 72—85%, зольность концентрата 7,4—5,3% — при зольности исходной угольной мелочи 13,5—34%. Перспективными бесфенольными пенообразователями являются также так называемые всплывшие спиртовые масла и фурфурольное масло. Пенообразующие свойства новых реагентов обусловлены главным образом наличием в них терпинеола. М. Липец

61401. **Флотация углей в северофранцузском угольном бассейне. Бокси, Вейе** (Die Flotation im nordfranzösischen Kohlenrevier. Beauxis L., Veillet R.), Schlägel und Eisen, 1956, № 12, 784—790 (нем.)

Применение флотации (Ф) вызвано увеличением отходов в шламе вследствие увеличения содержания породы в сыром угле, использования для обезвоживания мелочи при промывке центрифугирования, увеличения отходов мелочи при грохочении. В качестве флотореагента применяют тяжелый ксиленол ($d^{15} = 1{,}036$;

т-ра кип. 229—263°), а собирателей — керосин, топочное масло, газойль. Расход ксиленола 250—300 *г/т*, керосина 60—100 *г/т*. Фильтрацию проводят в вакуум-фильтрах, сушат обычным способом. А. Мосин

61402. Определение степени обезвоживания при процессе обогащения. Шпальдон (Zhodnotenie odvodňovania v úpravníctve. Spaldon František), Uhlí, 1955, 5, № 9, 308—310 (словац.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Приведен способ расчета степени обезвоживания зернистого материала по данным объемного содержания влаги в исходном и обезвоженном продукте. К. З.

61403. Сравнение работы отсадочной машины типа Баума и реомойки на углеобогатительной фабрике Иубари. Наката, Накаяма (夕張二礦選炭工場におけるルオ式とバウム式水選機の比較. 中田行雄, 中山政男), 日本鑛業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1955, **71**, № 807, 473—477 (японск.; рез. англ.)

Углеобогатительная ф-ка **Иубари** (Хоккайдо) в течение 20 лет работала на реомойках и в 1954 г. была переоборудована на отсадочные машины типа Баума. Работа отсадочных машин и реомоек была проанализирована как с техн., так и с экономич. точек зрения. Установлено, что хотя отсадочные машины типа Баума требуют более высоких капитальных затрат, эффективность обогащения и точность разделения на них значительно выше, чем на реомойках. Практически в результате замены прибыль на каждую тонну обогащенного угля возросла на 300 иен. У. Андрес

61404. Внедрение перемывочной отсадки на углеобогатительной фабрике Хокусё. Сакаи (北松炭礦選炭工場における精選の實施について. 酒井直), 日本鑛業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1955, **71**, № 807, 467—471 (японск.; рез. англ.)

После второй мировой войны в Японии значительно возросли требования на низкозольный газовый уголь, импортируемый в значительном кол-ве из США. Обычные обогатительные процессы не обеспечивают эффективной переработки рядовых высокозольных газовых углей. Для решения этой задачи на ф-ке Хокусё были установлены перемывочные отсадочные машины для переобогащения продуктов основных отсадочных машин. Исследования показали, что наиболее высокие показатели обогащения получаются при разгрузке породы из каждого отделения в кол-ве до 30%. Перемывочные отсадочные машины были успешно внедрены в 1954 г. на ф-ке Шикамаши и Иатаке. Машины имеют полевошпатовые постели или постели из искусств. камня и оборудованные новыми горизонтальными регуляторами воздушных пульсаций. У. Андрес

61405. Влияние условий сушки на брикетируемость угля. Рамлер, Баунак (Von Einfluß der Trocknungsbedingungen auf die Brikettierbarkeit der Kohle. Rammler Erich, Baunack Fritz), Freiberger Forschungsh., 1956, **A**, № 52, 83—96 (нем.)

При т-ре 135° распадение кусков бурого угля в результате сушки усиливается; вредное влияние высоких т-р сушки может быть смягчено путем достаточно полного заполнения трубчатых сушилок. Сушка в атмосфере, обогащенной O_2, оказывает лучшее влияние на брикетируемость, чем сушка в обычной атмосфере. Оптимальное влагосодержание брикетов тем ниже, чем выше конц-ия O_2 в сушильных газах, т. е. чем больше окислена угольная поверхность. Наименьшее сопротивление раздавливанию показывают брикеты из угля, высушенного в атмосфере, обогащенной CO_2. Введение пара может также оказать положительное воздействие на водоустойчивость и другие свойства брикетов. Желательна повышенная скорость вращения сушилки, увеличивающая испарение воды при некотором повышении средней т-ры угля. Подчеркивается роль поверхностных явлений при брикетировании бурых углей. В. Загребельная

61406. Определение объемного веса брикетов из бурых углей. Рамлер, Менцер, Кемниц (Zur Bestimmung des Raumgewichtes von Briketts. Rammler Erich, Metzner Helmut, Kemnitz Willy), Freiberger Forschungsh., 1955, **A**, № 44, 16—38 (нем.)

По данным серийных определений объемного веса брикетов (Б) из бурых углей с использованием различных приборов, применяемых для этой цели в лабор. практике, наиболее точные результаты получаются с помощью гидростатич. весов. Последние должны быть конструктивно приспособлены для этой цели. Данный метод особенно пригоден для определения объемного веса Б неправильной формы. Недостатком его является лишь сравнительно длительное время выполнения самого определения. Описан метод элиминирования погрешностей, вносимых в определения объемного веса за счет содержащихся в испытуемых Б влаги и минер. в-в. П. Андреев

61407. Обогащение проб низкокачественного графита из Бетулгани (Индия). Матхур, Нараянан (Beneficiation of low grade graphite samples from Betulganj, Madhya Pradesh. Mathur G. P., Narayanan P. I. A.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (**B — C**) **14**, № 5, B236—B241 (англ.)

Изложены результаты исследований по флотации трех проб низкокачественного графита, выполненных в Национальной металлургич. лаборатории. У. Андрес

61408. Современное состояние размольной установки комбината Бёлен и наиболее экономичное использование оборудования. Нейберт (Der derzeitige Stand der Böhlener Mahlanlage und die wirtschaftlichste Ausnutzung der Einrichtungen. Neubert A.), Bergbautechnik, 1955, **5**, № 11, 579—582 (нем.)

Дана характеристика дробильно-размольного хозяйства и описаны мероприятия по его рационализации, обеспечившие существенное снижение себестоимости размола угля. Г. Стельмах

61409. Важность правильной обработки и пригодности для реализации результатов опытного коксования. Майхил (The significance interpretation and reliability of carbonising test figures. Myhill A. R.), Gas Times, 1956, **89**, № 887, 134, 136, 140, 142 (англ.)

Перечислены источники возможных ошибок при испытаниях в вертикальных ретортах с целью сравнения результатов сухой перегонки нескольких сортов угля или одного сорта угля на разных установках на коксо-газовом з-де. Предложен метод вычисления примеси к вырабатываемому газу за счет подсоса N_2, O_2 и CO_2. Даны ф-лы для подсчета и применение их иллюстрировано примерами вычислений. А. Зоннтаг

61410. Дифференцированное дробление угля для коксования. Шпилевич, Калиновский (Zróżnicowany przemiał węgla. Szpilewicz Aleksander, Kalinowski Bohdan), Koks, smoła, gaz, 1956, **1**, № 4, 133—139 (польск.; рез. русск., англ.)

В целях улучшения качества кокса и расширения ассортимента углей для коксования предложено проводить дифференцированное дробление углей, входящих в состав шихты. Описаны 4 варианта схем дробления, применимых в зависимости от характера углей и минер. компонентов. Отмечается, что 3—4-летний опыт промышленного применения этого способа подготовки шихты дал положительные результаты и что широкое его внедрение особенно важно в условиях ПНР. К. З.

61411. Исследования влияния степени измельчения и трамбования угольной шихты на качество кокса при коксовании слабоспекающихся углей. Добровольский, Гойда, Гостковская (Badania

wpływu przemiału i ubicia wsadu węglowego na jakość koksu przy stosowaniu węgli słabo spiekających się. Dobrowolski M., Gojda J. Gostkowska H.), Koks, smoła, gaz, 1956, 1, № 4, 141—143 (польск.: рез. русск., англ.)

При заводских опытах коксования угольной шихты, в которую входило до 100% слабоспекающегося местного угля (выход летучих в-в 31—34%), изменялась степень измельчения шихты, причем кол-во фракции < 3 *мм* изменялось от 11 до 73%, или применялось трамбование шихты, при котором насыпной вес ее изменялся от 790—805 до 960—980 *кг/м³*. Показано, что увеличение степени измельчения слабоспекающегося угля повышает механич. прочность получаемого кокса, но одновременно увеличивает его истираемость; трамбование шихты уменьшает истираемость кокса. Сделана попытка теоретич. обоснования установленных зависимостей. К. З.

61412. Определение теплот процесса коксования в калориметре для коксования. Пипер (Die Bestimmung der Verkokungswärme im Verkokungs-Kalorimeter. Pieper Paul), Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 11-12, 161—171; № 13-14, 211—217 (нем.)

Теплота коксования (ТК) — кол-во тепла, необходимое для нагрева 1 *кг* угля от 20° до т-ры коксования и превращения его в кокс, газ, воду и смолу (в виде паров). Определение ТК производится в спец. калориметре, снабженном электрообогревом, с помощью отсчета потребного для коксования кол-ва электроэнергии при возможно полной компенсации теплопотерь. Калориметр представляет собой цилиндрич. печь, внутри которой помещается в спец. камере тигель высотой 700 *мм* и диам. 200 *мм*, куда загружается 10—15 *кг* угля. Камера снаружи окружена компенсационным нагревательным элементом, изолированным снаружи двумя слоями изоляции. Автоматич. регуляторы поддерживают заданную т-ру внутри камеры и производят включение и выключение компенсационного нагрева для поддержания миним. разницы т-р на стенках изоляционного слоя. Продолжительность опыта ~4 час. В холостом опыте определяют расход тепла на нагрев тигля. Приведены значения ТК для 300 различных проб с разной влажностью, ситовым составом и пр. Средняя ТК в 44 опытах с углями различного происхождения и содержанием летучих в-в 18—41% составляла 412 *ккал/кг*. Отмечен оптимум ТК при размере зерен 1—1,5 *мм*. ТК возрастает с увеличением влажности углей в среднем на 7 *ккал/кг* на каждый 1% влажности в пределах содержания влаги от 6 до 14%. Исследования кривых изменения ТК показали наличие экзотермич. и эндотермич. эффектов в процессе коксования различных углей. На сухое в-во рурских углей ТК составляет в среднем 350 *ккал/кг*. Библ. 22 назв. Н. Гаврилов

61413. Применение нового метода коксования для получения металлургического топлива из слабоспекающихся углей Черемховского месторождения. Сперанская Г. В., Скворцов Ю. М., Кокс и химия, 1956, № 7, 3—6

Для получения металлургич. кокса (МК) из длиннопламенных углей необходимо обеспечить в последней стадии коксования малую скорость нагрева. Разработанный в Ин-те горючих ископаемых АН СССР новый метод коксования позволяет управлять пирогенетич. процессом в широком диапазоне. В данной работе используется этот метод для получения МК из углей Черемховского месторождения. Новый непрерывный процесс коксования включает последовательные стадии: предварительный нагрев угля до определенной т-ры, выдерживание угля при этой т-ре, формование топливных изделий под давлением, спекание отформованных изделий и прокалка их. Было установлено, что на качество получаемого МК большое влияние оказывает выдержка нагретого угля перед формованием, так как в это время происходит разложение угольного в-ва, сопровождающееся размягчением зерен угля и выделением из них летучих в-в. Полученный МК обладал высокими механич. свойствами, благоприятными показателями хим. состава и хорошей термостойкостью. М. Марьясин

61414. Статистический контроль качества кокса на коксовой установке. Франкс (Statistical quality control in the coke plant. Franks Robert E.), Proc. Blast Furnace, Coke Oven and Raw. Mater. Comm. A. I. M. and M. E., 1955, 14, 243—263. Discuss., 263—264 (англ.)

Приведены примеры использования статистич. метода контроля за качеством кокса (КК) и за технологич. режимом коксования. Начиная с 1951 г., в течение 7 месяцев показатели КК еженедельно наносили на диаграмму. В результате была составлена контрольная карта стабильности кокса, явившаяся в дальнейшем стандартом для оценки процесса и КК. Подобные контрольные карты были составлены для влажности угля и плотности загрузки и др. Показано, что использование контрольных карт в течение 1951—1954 гг. помогло устанавливать причины, приводящие к изменению тех или иных показателей, и, таким образом, управлять процессом. Д. Цикарев

61415. Производство железококса по данным польских и зарубежных исследований. Краузе (Zagadnienie żelazokoksu w świetle dotychczasowych badań polskich i zagranicznych. Krause Witold), Koks, smoła, gaz, 1956, 1, № 3, 93—98 (польск.)

Обзор польской и зарубежной литературы по исследованиям и опыту произ-ва и применения железококса. Сделаны выводы о преимуществах произ-ва и применения железококса в условиях ПНР, а также даны технологич. указания по практич. осуществлению этого произ-ва и использования железококса в доменных печах. Библ. 34 назв. К. З.

61416. Коксование кладненского пылевидного угля, не содержащего фюзена. Бенеш (Koksováni defusitovaného kladenského uhelného prachu. Beneš Václav), Hutnik (Praha), 1955, 5, № 9, 275—278 (чешск.)

Приведены результаты успешных промышленных опытов коксования с введением в состав шихты до 32,5% пылевидного угля месторождения Кладно, не содержащего фюзена. К. З.

61417. Проблема использования коксовой мелочи. Майхилл (The breeze problem. Myhill A. R.), Gas J., 1957, 289, № 4880, 174—176 (англ.)

Пути использования коксовой мелочи: топливо для котельных, сырье для газификации, сырье для брикетирования с добавкой пека, отощающая добавка в шихтах для коксования. Представлено краткое описание устройства газогенератора с вращающейся колосниковой решеткой, работающего на коксовой мелочи размером менее 5/8 *дм*. вплоть до пыли. Д. Цикарев

61418. О механизме образования кокса. Теснер П. А., Докл. АН СССР, 1956, 110, № 4, 620—622

Высказано предположение, что образование вторичного (дополнительного) кокса, имеющее место наряду с основным процессом образования углеродного скелета, обусловливается идущим по всей поверхности полукокса и кокса процессом непосредственного разложения активированных молекул углеводородов, находящихся в газовой фазе. Для подтверждения того, что многие свойства кокса обусловлены свойствами поверхностного слоя углерода разложения проведены опыты по термич. обработке образцов гранулированной канальной сажи и электроугольных стержней в атмосфере C_6H_6. Показано, что в результате обработки

при т-рах 800, 850 и 880° происходит значительное повышение прочности материала; так, прочность электроугольных стержней на изгиб повышается на 22—46%. Отмечено, что низкая реакционная способность кокса также определяется свойствами внешнего углеродного слоя. М. Липец

61419. Анализ процесса выделения летучих продуктов из сырого коксового газа. Часть I. Барильет. Шуба (Analiza przebiegu procesu wydzielania z gazu surowego lotnych produktów wysokotemperaturowego odgazowania węgla. Część I. Odbieralnik. Szuba Jerzy), Koks, smoła, gaz, 1956, **1**, № 1, 28—33 (польск.)

Составлены материальный и тепловой балансы работы барильета коксохим. з-да производительностью 300 *т* угля в сутки, на основании которых сделаны выводы об оптимальных условиях работы барильета: расход воды 5 $м^3$ при двух барильетах на 1 *т* сухого угля; т-ра $\geqslant$ 70—75°; т-ра отходящего газа $\sim$ 90°. К. З.

61420. Определение содержания взвешенных частиц в коксовом газе. Харман (Bestimmung des Schwebstoffgehaltes von Koksofengas. Haarmann Alfred), Gas- und Wasserfach, 1957, **98**, № 11, 258—262 (нем.)

Предложенные способы определения содержания взвешенных частиц (ВЧ) могут быть разделены на 4 группы: вымывание жидкостями, электрич. выделение, фотометрич. определение и выделение путем фильтрования. Необходимой предпосылкой правильного определения ВЧ является создание равной скорости газа в газопроводе и газоотборной трубке. Разработана новая методика определения ВЧ, основанная на поглощении их в перфорированной гильзе, пропускающей 1000—15 000 *л/час* при давлении газа 300—400 *мм* вод. ст. Для предотвращения конденсации водяных паров, при помощи пара, горячей воды или электрообогрева в гильзе создается т-ра на 10—20° выше, чем т-ра газа. Заполняющая гильзу вата используется как индикатор: она не должна окрашиваться по окончании опыта. Перед определением ВЧ собранная гильза выдерживается до постоянного веса в сушильном шкафу при 95°, с пропусканием через нее осушенного над $CaCl_2$ воздуха. В случае необходимости подразделения ВЧ, производится экстрагирование C_6H_6. Методика успешно прошла испытания. В. Загребельная

61421. Дальнее газоснабжение и вопросы охлаждения газа. Вунш (Ferngasversorgung unter Berücksichtigung von Kälteproblemen. Wunsch Walther), Chem. Ingr. Techn., 1955, **27**, № 4, 199—205 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены данные по произ-ву и использованию горючих газов в ФРГ, по транспортировке коксовых газов и их подземному хранению. Рассмотрены вопросы применения различных методов охлаждения для осушки и очистки транспортируемых газов. Н. Кельцев

61422. Каменноугольные смолы и их переработка. Дзифуку (コールタール. 地福重人), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 9, 58—64 (японск.)

61423. Использование побочных продуктов производства в Тоттенеме (Англия). Уодсуэрт (By-product developments at Tottenham. Wadsworth H.), Gas J., 1955, **281**, № 4788, 645—649 (англ.)

Описаны установки по получению из побочных продуктов газового произ-ва сульфата аммония, серной к-ты башенным способом (производительностью 80 *т* в неделю 77%-ной H_2SO_4) и моторного бензола (с дистилляционной колонной диам. 1,5 *см* на 23 теоретич. тарелки с выдачей кондиционного бензола и десятиградусной толуольной фракции). Л. Пашковская

61424. Вопросы использования продуктов коксования углей. Мужиновский, Вишнёвский (Perspektywy utylizacji produktów węglopochodnych. Murzynowski W., Wiszniowski K.), Chemik, 1956, **9**, № 11, 319—325 (польск.)

Дан краткий технико-экономич. анализ путей использования хим. продуктов коксования углей (бензольных углеводородов, фенолов и крезолов, нафталина и монометилнафталина, пиридиновых оснований, антрацена и др.) с практич. выводами о развитии произ-ва и использовании этих продуктов в ПНР. К. З.

61425. Усовершенствование опытной коксовой печи и ее эксплуатация. Эддингер, Митчелл (Pilot-scale coke ovens development and operation. Eddinger R. Tracy, Mitchell J.), Industr. Heat., 1956, **23**, № 7, 1440, 1442 (англ.)

Описываются усовершенствованная конструкция опытной коксовой печи и проведенные в этой печи испытания, которые показали, что кажущийся уд. вес образцов кокса, полученных в опытной печи, был ниже по сравнению с кажущимся уд. весом кокса, получаемого в заводских условиях. Тем не менее, данные барабанной пробы, проб на грохочение и раздавливание дают основание полагать, что испытания в опытной печи достаточно удовлетворительны, чтобы предвидеть результаты коксования данного угля в заводских коксовых печах. А. Зоннтаг

61426. Исследование работы подвижного скребкового коксового стокера. Гранж (An investigation of the operation of a travelling grate coker stoker owned by Rand Carbide Ltd, witbank. Grange C. C. la), J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 1956, **57**, № 3, 99—114 (англ.)

Показана возможность получения неметаллургич. кокса на непрерывнодействующем скребковом коксовом стокере. Измельченное до 1—$^1/_8$ *дм* топливо (слабоспекающийся или некоксующийся уголь) подается в предварительно нагретую печь на движущуюся скребковую решетку (подобную цепным решеткам для сжигания кускового топлива). Снизу через слой угля продувается воздух в кол-ве, достаточном для сжигания летучих продуктов разложения угля и поддержания за счет этого требуемой для процесса т-ры. При этом происходит частичная агломерация угля с образованием мелкокускового кокса. Из слабококсующегося угля с содержанием летучих в-в 33—34% и золы 10—12% получается кокс со средними размерами —1 *дм* + 1,4 *дм*, с содержанием летучих 1,7 и 16,4% золы. Кокс по механич. прочности и крупности уступает металлургич. и может быть использован, напр. для произ-ва карбида, а тепло отходящих газов для обжига извести. Процесс идет в 15—30 раз интенсивнее, чем в обычных условиях коксования. Д. Цикарев

61427. Применение процесса псевдоожижения при переработке углей. Ионеску, Ангел (Aplicaţille fluidizării în domeniul valorificării cărbunilor. Ionescu Miti, Anghel Valeriu), Rev. minelor, 1956, **7**, № 5, 242—248 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены технологич. основы процесса псевдоожижения измельченных углей, схемы установок для лабор. изучения этого процесса с оценкой его преимуществ и недостатков при дальнейшем практич. применении; дана технологич. схема установки по полукоксованию угля во взвешенном слое. Указаны основные области применения процесса при переработке углей. Библ. 20 назв. К. З.

61428. Термическая переработка пыли черемховских и гусиноозерских углей в установке с газовым теплоносителем. Перепелица А. Л., Жданкович Л. Н., Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 9, 40—57

Для одного из вариантов решения вопроса о рациональном использовании мелочи углей Восточной Сибири было предложено с целью ее комплексного энерго-

хим. использования применить установку с комбинированным твердым и газовым теплоносителем по схеме, приводимой в статье. На лабор. установке с газовым теплоносителем (ГТ), моделирующей часть полузаводской установки, были исследованы вопросы нагрева и термич. разложения угольной пыли (УП) при различных т-рах и скоростях ГТ, а также крупности зерен УП. Изучалась динамика газовыделения в зависимости от температурных режимов полукоксования и времени прогрева УП. Приведены технич. анализы угля и полукокса, а также составы газа в зависимости от т-ры процесса. Показана высокая интенсивность теплообмена между ГТ и УП. М. Марьясин

61429. **О кинетике термического разложения прибалтийского горючего сланца. Аарна А. Я.,** Ж. прикл. химии, 1956, **29,** № 4, 606—610

При т-рах 275—350° исследовались основные кинетич. закономерности образования летучих в-в разложения керогена. Установлено, что по мере увеличения степени разложения керогена константа скорости р-ции падает. Для расчета константы скорости в зависимости от т-ры и степени разложения выведена ф-ла, полученная на основании эксперим. данных. Автор делает предположение, что в условиях термич. разложения керогена при образовании летучих в-в имеет место значительный разрыв углеродных связей и термич. превращение первичных продуктов распада керогена. Б. Энглин

61430. **Современные направления в области производства технологических газов из твердых топлив. Рябцев И. И.,** Хим. наука и пром-сть, 1956, **1,** № 6, 621—637

Обзор. Библ. 45 назв. В. З.

61431. **Эволюция газовой промышленности. Марсден** (The changing face of the gas industry. Marsden Arthur), Chemistry and Industry, 1955, № 52, 1678—1732 (англ.)

Обзор. Библ. 119 назв. Н. К.

61432. **Газификация угля на кислородном дутье. Ньюман, Мак-Ги** (Oxygen gasification of coal. Newman L. L., McGee J. P.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48,** № 7, 1112—1117 (англ.)

Обсуждаются нерешенные проблемы газификации угля на кислородном дутье под давлением. Дана схема процесса на опытном з-де Горного бюро в Моргантоу (США), описание газогенератора и способа подачи в реактор пылевидного топлива под давлением. Рассмотрена схема процесса газификации под давлением с последующим метанированием получаемого газа. Н. Лапидес

61433. **Производство газа из бурого угля. Герман** (Gas production from brown coal. Herman H.), Gas Times, 1957, **90,** № 891, 18—20 (англ.)

Описан новый з-д в Виктории (Австралия) по произ-ву бытового газа из буроугольных брикетов. Газификацию осуществляют под давл. до 30 *ат*, используя паро-кислородное дутье. З-д производит 420 тыс. $м^3$ газа в сутки с теплотворностью 4000 $ккал/м^3$. К 1959 г. производительность з-да предполагается удвоить. Намечается использовать получаемый газ для синтеза жидких топлив, благодаря чему можно уменьшить импорт нефти в Австралию. Даются также перспективы развития энергетич. ресурсов в Австралии (газ, электричество, атомная энергия). Н. Лапидес

61434. **Установление возможности сорбции и десорбции городского газа защитным масляным слоем в мокрых газгольдерах. Мецгер** (Aufnahme-und Abgabevermögen von Stadtgas in und ausöligen Abdeck-Schutzmitteln wie Imunol bei nassen Gasbehältern. Mezger Robert), Gas-und Wasserfach, 1957, **98,** № 5, 101—104 (нем.)

В связи со взрывом мокрого газгольдера в Ганновере, в котором на поверхности воды находился защитный слой масла («имунола»), толщиной 10 *мм*, возникли опасения, что причиной взрыва была сорбция этим маслом хранившегося в газгольдере городского газа, образовавшего с воздухом взрывчатую смесь при ремонте газгольдера. Исследованиями найдено, что растворимость газа в масле 0,08—0,1, а в воде 0,021 $м^3/м^3$ жидкости. Показано, что растворимость газа в жидкости не могла быть причиной образования взрывчатой смеси под куполом газгольдера. Даны практич. указания о мерах предосторожности при ремонтных работах на мокрых газгольдерах. К. З.

61435. **Контрольно-измерительные приборы в газовой промышленности Рудзинская, Тромщинский** (Instrumentacja w przemyśle gazowniczym. Rudzińska Jadwiga, Tromszczyński Janusz), Koks, smoła, gaz, 1956, **1,** № 2, 71—78 (польск.)

Обзор приборов по автоматич. контролю и регулированию. У. Андрес

61436. **Получение электродного кокса из газогенераторной смолы. Русчев** (Получаване на електроден кокс при коксуване на генераторен катран от николаевски въглища. Русчев Д.), Техника (Бълг.), 1956, **5,** № 6, 28—30 (болг.)

Исследованы физ.-хим. свойства газогенераторных каменноугольных смол, проведены лабор. опыты коксования последних для получения электродного кокса. Опыты велись в железной реторте при 400—450°; выходы продуктов коксования (в вес.%): кокс 15—16, дистиллат 58, газ + потери 25—27. Полученный кокс имел зольность 0,43%, содержание S 0,32% и удовлетворял требованиям для выработки электродов. Дистиллат при разгонке до 275° дал 39% фракции, пригодной в качестве дизельного топлива; остаток — тяжелое моторное или котельное топливо. Указано на возможность широкого развития этого произ-ва на основе смол местных газогенераторных станций. К. З.

61437. **Использование продуктов окисления лигнина. Инукаи** (亜炭酸化生成物の利用. 犬飼豊春), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, **35,** № 349, 301—309 (японск.; рез. англ.)

61438. **Искусственный уголь и электрографит. Альдеберт** (Kunstkohle und Elektrographit. Aldebert F.), Elektrowarme Technik, 1955, **6,** № 7—8, 143—149 (нем.)

Обзор применения. Г. Стельмах

61439. **Современное состояние технологии очистки коксового газа от сероводорода в зарубежных странах. Литвиненко М. С.,** Кокс и химия, 1956, № 7, 56—61

Обзор. Библ. 36 назв. М. М.

61440. **Улавливание серы из газа, вырабатываемого в газогенераторах Лурги. Брыхта** (Získávání síry z plynu z generátoru Lurgi. Brychta M.), Paliva, 1956, **36,** № 12, 391—399 (чеш.; рез. рус., нем.)

Разработан метод получения чистой S из кислых газов десорбции, получающихся в процессе очистки генераторного газа на газовых з-дах с газогенераторами Лурги, работающими на парокислородном дутье под давлением (эти кислые газы выбрасывались в атмосферу). Метод основан на адсорбции газов активированным углем с последующей регенерацией и получением S. Опытная установка состояла из двух последовательно включенных адсорберов диам. 100 *мм*, со слоем угля по 110 *см*; исходный газ содержал 18,5—22,5 $г/нм^3$ H_2S и 85—90% CO_2, скорость потока 38 *мм/сек*. Для получения элементарной S в поток вводилось 700—800 $мг/нм^3$ NH_3 и 150—200% (от теоретич. кол-ва) O_2; степень улавливания H_2S из газа 95—98%. Разработаны технико-экономич. показатели для заводской установки производительностью 13 600 $нм^3/час$ газа, содер-

жащего 22 г H_2S в 1 $нм^3$, и вырабатывающей в сутки 6,42 т S при 95%-ном ее выходе. К. З.

61441. **Обессеривание газов при повышенной температуре окислами железа.** Ауэрбах (Quelques idées sur la désulfuration des gaz à chaud ou sous pression au moyen de masse épurante à base d'oxyde de fer. Auerbach V.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 11, 1177—1181 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Приведены материалы лабор. опытов очистки коксовых газов от S-соединений окислами железа (лимонитом) при 300—350° и атмосферном давлении. Высказаны соображения о возможности проведения такого процесса сероочистки при нормальной т-ре под давлением. К. З.

61442. **Ухудшение растворов моноэтаноламина при газоочистке.** Полдерман, Диллон, Стил (Why M. E. A. solution breaks down in gas-treating service. Polderman L. D., Dillon C. P., Steele A. B.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 2, 180—183 (англ.)

Многие з-ды испытывают трудности из-за коррозии аппаратуры вследствие ухудшения р-ра моноэтаноламина (I). Причина этого явления заключается в том, что I частично превращается в другие соединения, неспособные абсорбировать H_2S. При анализе отработанных р-ров I (как водн. так и гликолевых) был обнаружен в качестве продукта р-ции I с CO_2 — 1-(2-гидрооксиэтил) имидазолидон-2 и продукт гидролиза его — N-(2-гидрооксиэтил) этилендиамин (II). Образование этих продуктов снижает конц-ию I в р-ре и повышает вязкость последнего. Лабор. испытания по определению коррозийной агрессивности р-ров I по отношению к стальным пластинкам (350 час. при 124°) показали, что добавление II в кол-ве 0,5—5,0% приводит к измеримому увеличению коррозии пластинок. Присутствие CO_2 повышает коррозийную агрессивность р-ров I. С повышением т-ры этот эффект увеличивается. Р-ры I могут быть освобождены от вредных примесей с помощью перегонки. И. Рожков

61443. **Влияние увлажнения воздуха для горения на образование отложений при сжигании пылевидного угля.** Гиринг, Хау, Кир, Уиттенгем (The effect of combustion — air humidification on the formation of deposits in pulverized-coal firing. Gearing W. A., How M. E., Kear R. W., Whittingham G.), J. Inst. Fuel, 1955, **28**, № 178, 549 (англ.)

На опытной установке изучали влияние различного влагосодержания воздуха на весовое кол-во отложений. Установлено, что сезонные колебания влажности воздуха могут оказывать существенное влияние на кол-во отлагающихся щел. соединений. В случае предварительной подсушки углей значительная часть воздуха для горения поступает из сушилок, чем достигается примерная равномерность его влагосодержания. В. Загребельная

61444. **Расход механической энергии при сжигании газа.** Кёртинг (Der Aufwand an mechanischer Energie bei der Gasverbrennung. Körting J.), Prakt. Energiekunde, 1956, **4**, № 3, 287—295 (нем.; рез. англ., франц.)

Различные виды газовых горелок разбиты на 3 типа: а) с предварительным смешением газов, б) с перемешиванием за счет завихрений в реакционной зоне и в) с параллельной подачей газа и воздуха. Рассмотрен вопрос о затрате механич. энергии на смешение и подачу газов в горелки разного вида. А. Мосин

61445. **Определение выхода кокса ящичным способом.** Киевская (Oznaczenie współczynnika uzysku koksu metoda prob skrzynkowych. Kijewska Alina), Hutnik (Stalinogród), 1955, **22**, № 11, 401—405 (польск.)

Показана практическая надежность способа и даны указания по его применению в заводских условиях. К. З.

61446. **Летучие вещества в коксе.** Дас-Гупта, Рао, Рой-Чаудхури (The volatile matter in coke. Das Gupta N. N., Rao V. V., Roy Chowdhury A. K.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1956, **28**, № 2, 118—128 (англ.)

Произведена проверка различных методик определения летучих (Л) в коксе (К) и выявлено влияние формы и размеров тигля, а также условий проведения опытов на результаты определений. В случае высокотемпературного К определения в трубке дали более высокие результаты, чем в тигле; на низкотемпературном К получена обратная зависимость. Были проведены также определения Л с добавками к исследуемым навескам органич. соединений; при этом добавка 0,01 г нафталина дала более высокие результаты, чем добавка 1—2 капель CCl_4 или креозотового масла. При применении подставок для тиглей получены более низкие результаты определений, чем в случае установки тиглей непосредственно на дне муфельной печи. Результаты анализа, проведенного при 875° на ~ 40% ниже результатов, полученных при 925°. Содержание CO и CO_2 в Л, полученных из К, значительно выше, чем в летучих, полученных из угля. Повышение т-ры отгонки Л из К приводит к увеличению конц-ии H_2 и CO и уменьшению конц-ии CH_4 и N_2. Свободный O_2 в большинстве случаев в газе отсутствовал. Е. М.

61447 К. **Технология сушки, разогрева и пуска коксовых печей.** Перев. с русск. Лгалов К. И., Соколов Г. А., Халабузарь Г. С., Кафтан С. И. (Technologia ogrzewania pieców koksowniczych. Lgałow K. J., Sokołow G. A., Chałabuzar G. S., Kaftan S. I. Tłum. z ros. Warszawa, PWT, 1955, 366 s., il., 34 zł) (польск.)

61448 К. **Коксовые машины, их конструкция и расчет.** Непомнящий И. Л. М., Металлургиздат, 1957, 264 стр., илл., 17 р. 60 к.

61449 Д. **Каталитическая переработка сланцевого бензина.** Корв М. Ю. Автореф. дис. канд. техн. н., АН ЭстССР, Таллин, 1957

61450 П. **Способ улучшения горючих брикетов, приготовленных из угля и смолы.** Гижон, Карабасс, Сальмон, Матис, Логаш (Procédé d'amélioration des agglomérés à base de charbon et de brai et combustible en résultant. Guigon Jean, Carabasse Joseph, Salmon Jacques, Matis Ernest, Lagache Paul) [Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais] Франц. пат. 1047584, 15.12.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 4, 736 (франц.)]

Брикеты подвергают быстрому окислению, вызывая разогревание до т-ры ниже т-ры перегонки, после чего продолжают осторожное окисление, избегая повышения т-ры. После окисления брикеты охлаждают в нейтр. атмосфере до т-ры > 100°, а затем на воздухе до т-ры окружающей среды, в случае необходимости при обрызгивании водой. М. Липец

61451 П. **Удаление части воздуха, содержащегося в спрессованном угольном пироге** (Élimination d'une partie de l'air contenu dans les pâtes à coke) [Société de technique industrielle]. Франц. пат. 1107922, 6.01.56

Известны способы повышения насыпного веса шихты для коксования, заключающиеся в предварительном брикетировании ее и загрузке в камеры одновременно с непрессованной шихтой. Предлагается способ повышения насыпного веса, отличающийся тем, что под

бункерами загрузочного вагона монтируются валки с канелюрами по их боковой поверхности. Это позволяет прессовать шихту с большой скоростью и загружать в камеры коксования шихту с оптимальным соотношением крупных, средних и мелких классов. Одновременно с этим качество кокса улучшается также за счет улучшения гомогенности загрузки. В. Загребельная

61452 П. Печь для полукоксования каменного угля. **Танно, Эндо** (石炭等の低温乾溜炉. 丹野晴彦, 遠藤勝之郎] [財団法人石炭綜合研究所, 八幡製鉄株式會社]. Японск. пат. 133, 11.01.54

61453 П. Синтез-газ. Дженни (Synthesis gas. Jenny F. J.), Австрал. пат. 167342, 12.04.56

Метод получения синтез-газа состоит в непрерывной подаче во внутреннюю часть реакционной зоны (РЗ) над ее развитой поверхностью множества потоков горючего углеродистого материала (УМ) и газообразного реагента (Р), содержащего по меньшей мере 40 об.% свободного O_2. Потоки УМ и Р направляются в РЗ каждый через отдельную систему отверстий. Эти потоки соударяются и смешиваются внутри РЗ в местах, удаленных от соответствующих систем отверстий. Таким образом сводятся к минимуму образование местных избытка или недостатка O_2 и связанные с этим полное окисление УМ или образование свободного С. Путем регулирования соотношения подаваемых реагентов в РЗ поддерживают т-ру 980—1650°. Образующиеся газообразные продукты непрерывно отводят из РЗ. Г. Марголина

61454 П. Получение горючего газа. Бенз, Бэрер (Manufacture of fuel gas. Benz George R., Bearer Louis C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2738262, 13.03.56

Предложен процесс получения горючего газа требуемого уд. веса. Движущийся под действием силы тяжести слой насадки разогревается в верхней части установки — зоне нагрева (ЗН) топочными газами, после чего по узкому трубопроводу поступает в реакционную зону (РЗ). В РЗ горячая насадка контактирует со смесью газообразных углеводородов C_2 — C_{10} и водяного пара, в результате чего образуется водяной газ. Давление в ЗН выше давления в РЗ и часть топочных газов из ЗН пропускается в РЗ; кол-во этих газов регулируется диафрагмой так, чтобы теплотворность конечного газа поддерживалась в интервале 1760—10 500 *ккал/м³*, а уд. вес от 0,3 до 1,0. Нагрев насадки производится до т-ры, не менее, чем на 80° превышающей т-ры р-ций водяного газа (1090—1480°). Уд. вес и теплотворность получающегося газа могут быть повышены добавкой газообразного углеводорода, напр. пропана. Топочные газы могут содержать свободный O_2, который, реагируя в РЗ с углеводородом, образует CO, а последняя, после р-ции с паром, H_2 и CO_2. Патентуется также конструкция аппаратуры. Дана схема. Н. Кельцев

61455 П. Способ получения легких масел. Кёльбель (Verfahren zur Gewinnung von Leichtölen. Kölbel Herbert) [Rheinpreussen Akt.-Ges. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 919599, 28.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 18, 599 (нем.)]

Способ получения легких масел из газов коксования, полукоксования и гидрогенизации под давлением каменного, бурого углей и сланца, с помощью поглотительного масла, в качестве которого используются не содержащие O_2 углеводородные смеси, получаемые при гидрировании CO в условиях нормального или повышенного давлений. Б. Энглин

61456 П. Способ очистки светильного газа глубоким охлаждением и промывкой органическими жидкостями. Данулат, Эйзенлор, Херберт, Корт (Verfahren zum Reinigen von Gasen durch Tiefkühlung und Waschung mittels organischer Flüssigkeiten. Danulat Friedrich, Eisenlohr Karl-Heinz, Herbert Wilhelm, Kohrt Hans-Ulrich) [Lurgi-Ges. für Wärmetechnik m. b. H. Ges. fur Linde's Eismachinen Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 925006, 8.03.56

Способ очистки светильного газа методом глубокого охлаждения и промывания органич. жидкостями, преимущественно полярными, напр. одноатомными спиртами (метанолом), отличается тем, что в первой ступени берут меньше 1/5, еще лучше меньше 1/10 или даже от 1/20 до 1/100 от того кол-ва промывочного средства (ПС), которым производится промывка в следующих ступенях. Для удаления CO_2, содержание CO_2 в ПС должно составлять $\geqslant$ 8 вес.%. При этом обработке подвергают газы, содержащие $>$ 10% CO_2. Регенерирование ПС производят регулированием т-ры и давления таким образом, чтобы содержание CO_2 в возвращаемом в промывную башню ПС было $\geqslant$ 3%. Находящийся под давлением или сжатый сырой газ сперва без добавки ПС охлаждают до +3°, а затем при прибавке небольшого кол-ва ПС, напр. 1/50 от кол-ва, применяемого в следующей ступени, подвергают охлаждению до —30° или —60°. Сернистые соединения с более высокой т-рой кипения удаляются из газа промывкой при низкой т-ре, нижекипящие S-соединения целесообразно удалять железной окисной массой с добавкой щелочи при т-рах 150—400°. Дана схема потоков и ход очистки в 4 ступени. Н. Гаврилов

61457 П. Способ и аппаратура для удаления серы и сернистых соединений из шлака. Шонбергер (Method of extraction of sulphur and sulphur compounds from blast furnance slag and apparatus therefor. Schonberger F. P.), Англ. пат. 733916, 20.07.55

S и S-соединения (в том числе CS_2 и SO_2) удаляются из расплавленного шлака, движущегося в закрытой вертикальной камере сверху вниз или снизу вверх, путем инжекции воздуха и (или) O_2-содержащего газа (напр., CO_2) или мелкодробленного сульфата или карбоната Ca в расплав внизу камеры. Скорость инжекции регулируется в соответствии со скоростью движения шлака так, чтобы O_2 полностью прореагировал. Камера в точке инжекции должна быть возможно более узкой, но при этом должна обеспечиваться непрерывность движения шлака. В этом месте камера имеет прямоугольное сечение, причем воздух поступает по большому кол-ву каналов, расположенных в несколько рядов параллельно большим сторонам прямоугольника и направленных в сторону основания камеры. Приведена схема. Н. Кельцев

61458 П. Способ получения из каменноугольной смолы котельных топлив, стабильных при охлаждении. Фукс, Шмидт (Verfahren zur Herstellung kältebeständiger Heizöle aus Steinkohlenteer. Fuchs Walter, Schmidt Werner). Пат. ФРГ 923317, 10.02.55

Способ получения стабильных котельных топлив (КТ) из каменноугольной смолы заключается в том, что жидкие фракции смешиваются с высокоплавкими компонентами (нафталин, антрацен, фенантрен, карбазол и т. д.) в таком кол-ве, чтобы КТ оставалось жидким при охлаждении до —10°. Можно также каменноугольную смолу путем повторной фракционированной кристаллизации разделить на твердые в-ва и фильтрат, стабильный при охлаждении. Твердые в-ва гидрированием переводят в жидкие продукты, стабильные при охлаждении. Гидрирование проводят под высоким давлением при 450° в присутствии окиси вольфрама. Б. Энглин

61459 П. Способ и установка для удаления газов из промывных вод. (Procédé et installation pour le dégazage des eaux de lavage des gaz industriels) [Houil-

lères du Bassin d'Aquitaine et Cie des Produits Chimiques de Roche-la-Molière]. Франц. пат. 1049676, 31.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2816 (нем.)]

Промывные воды, служащие для очистки газов коксовых печей и содержащие CO_2 и H_2S, в 1-й ступени процесса освобождаются от менее растворимых газов, а во 2-й ступени, при медленно усиливающемся вакууме, промывные воды освобождаются от растворенных газов полностью. З. Мильман

См. также: Свойства углей 60414. Прочие методы переработки углей 62639.

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

61460. Топливо и энергетика в Великобритании. Хейбер (United Kingdom fuel and power. Haber L. F.), J. Inst. Fuel, 1957, **30**, № 193, 65—77. Discuss., 77—83 (англ.)

Обзор потребления угля, газа, электроэнергии и нефтяного топлива за период 1948—1955 гг. и перспективы развития источников энергии, включая атомную и гидроэнергию, по 1980 г. включительно. К 1980 г. потребление энергии (в расчете на уголь) по сравнению с 1955 г. должно возрасти с 232 до 367 млн. *т*; такой рост не может быть покрыт развитием угледобычи или использованием атомной энергии и гидроэнергии и поэтому намечен большой импорт нефти. Отмечен переход ряда отраслей с использования угля на потребление газа и электроэнергии. Приведено сравнение газоснабжения и электроснабжения Великобритании и других стран, в частности Германии, для которой даны карты газо- и электроснабжения. Библ. 40 назв. Э. Левина

61461. Пути рационального использования болгарской нефти. Панков (Насоки за рационално използуване на българския нефт (Резюме от доклада). Панков Г.), Техника (Бълг.), 1957, **6**, № 1, 3—7 (болг.)

Приведены характеристики нефти тюленовского месторождения и ее фракционный состав; рассмотрены товарные характеристики продуктов, получаемых при атмосферной или вакуумной перегонке этой нефти, а также наиболее рациональная технологич. схема ее переработки. К. З.

61462. Повышение производительности опытных установок и снижение стоимости их эксплуатации. Буатюр, Николсон, Тафф (Esso improves performance and combats high costs of pilot plant operations. Boisture W. W., Nicholson E. W. S., Taff W. O.), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 8, 329—331 (англ.)

В конце 1952 г. в США организован постоянный Комитет по опытным установкам, объединяющий работу ряда н.-и. организаций и нефтяных фирм и работающий под руководством Esso Research and Engineering Co. Основной задачей Комитета является повышение эффективности опытных установок. Комитет организует ежегодные конференции, на которых обсуждаются новые конструкции и процессы, выпускает информационные материалы, обзоры по оборудованию, и т. д. Э. Левина

61463. Расширение газовых заводов в Бромлее.— (Extensions to Bromley gasworks.—), Engineer, 1955, **200**, № 5206, 652—655 (англ.)

61464. Химические продукты из нефти. Бригс (Petrochemicals. Briggs Leland R.), Wisconsin Engr, 1955, **59**, № 7, 14—16, 44, 46 (англ.)

Изложены состояние и основные процессы произ-ва хим. продуктов из нефти в США. А. Равикович

61465. Химия нефти и промышленный синтез органических соединений. Ода (石油化學と有機合成化學工業·小田良平).化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, № 1, прилож., 103—111 (японск.)

61466. Исследование свойств высокомолекулярных соединений нефти. Сергиенко С. Р., Давыдов Б. Э., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 4, 555—558

Исследовались молекулярно-поверхностные свойства и диэлектрич. проницаемость (ДП) нефтяных смол и их составных частей, выделенных из сырых нефтей, методом хроматографии на силикагеле с последующим ступенчатым вытеснением адсорбированных смол CCl_4, C_6H_6, ацетоном и спирто-бензольной смесью. Молекулярно-поверхностные свойства и ДП нефтяных смол определялись в р-рах *н*-C_7H_{16}, циклогексана и C_6H_6. На основании опытных данных вычислялись начальная поверхностная активность G_0 и максим. адсорбция $\Gamma_{макс}$. G_0 возрастает с повышением чисел кислотности и омыляемости смол, суммарного содержания в них O, S и N, а также с полярностью р-рителя, применяемого при десорбции смол. По значениям $\Gamma_{макс}$ вычислялись площади, приходящиеся на среднюю молекулу в адсорбционном слое. Последние определялись также измерением плоского давления мономолекулярных пленок, а кроме того и нанесением на ограниченную поверхность воды разб. р-ров фракций смол в C_6H_6. Два последних метода дают близкие результаты, а первый и третий показывают сходимость только для неразделенных смол, растворенных в C_7H_{16} и C_5H_{12}. Наименьшее значение ДП имеют смолы, извлеченные наименее полярным р-рителем (CCl_4), а наибольшее — наиболее полярным р-рителем (ацетоном). Изучена зависимость ДП конц. р-ров смол от т-ры и показано, что температурная диссоциация идет с повышением ДП р-ра. Б. Энглин

61467. Температуры самовоспламенения углеводородов. Свартс, Орчин (Spontaneous ignition temperature of hydrocarbons. Swarts Donald E., Orchin Milton), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 3, Part 1, 432—436 (англ.)

Исследованы т-ры самовоспламенения (ТС) паров углеводородов (У) в потоке. Найденные значения ТС существенно отличались от ТС, определенных над жидким У без продувания воздуха. Исследованы: бензол, толуол, 2,2-диметилбутан, 2, 2, 4-триметилпентан, 2,3-диметилбутан, 2,2,5-триметилгексан, *н*-гептан, 3-гептен, метилциклогексан и смеси изооктана и *н*-гептана. Показано, что ТС зависят от отношения площади зеркала испарения жидкости к ее объему (*S/V*), соотношения У/O_2, скорости движения воздуха, материала сосуда для испытания, чистоты образца и т. д. Дана диаграмма в трех координатах: ТС, давление и отношение *S/V*. Показано, что У с разветвленной цепью воспламеняются при более высокой т-ре, чем У с прямой цепью. Н. Лапидес

61468. Давление взрыва смесей газов и паров с воздухом. Буш (Explosionsdrücke von Gas-und Dampf-Luft-Gemischen. Busch Heinz), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 11-12, 180—182 (нем.)

Для определения давления взрыва (ДВ) применяли камеру емк. 5 *л*, в которой газовоздушную или паровоздушную смесь поджигали с помощью запальной свечи. ДВ регистрировали электронным прибором. Опыты проводили при давл. 750 *мм*, т-ре 20—40° и относительной влажности воздуха 40—70%. Испытаны: C_2H_2, CO, H_2, CH_4, формальдегид, диэтиловый эфир, этиловый спирт, городской газ, а также пары бензола и различных сортов бензина. Для смесей этих

паров и газов с воздухом были определены пределы взрываемости, максим. значения ДВ, а также скорости возрастания давления в зависимости от процентного содержания газа (или пара) в газовоздушной (или паровоздушной) смеси. Н. Лапидес

61469. **Зависимость вязкости смазочных масел от температуры. II. Диаграмма вязкость — температура по Фогелю — Камерону. Рост** (Das Viscosität-Temperatur-Verhalten von Schmierölen. II. Viscosität-Temperatur-Diagramm nach Vogel-Cameron. Rost Ulrich), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 8, 549—552 (нем.)

Приводятся способ построения и примеры пользования вязкостно-температурной диаграммой по Фогелю—Камерону. Сообщение I. см. РЖХим, 1957, 45557. Б. Энглин

61470. **Метод подсчета выхода бензина из нефтей. Прейтер** (Estimate gasoline yields from curdes. Prater Nilon H.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 5, 236—238 (англ.)

Для подсчета выхода бензина (ВБ) из нефти (Н) предложена формула: ВБ $= 0{,}314\ Xa + 0{,}148\ Xb + 0{,}862Xc - 0{,}086Xd - 24{,}872$, где Xa — уд. вес Н в градусах Американского нефтяного ин-та (API), Xb — конец кипения бензина в °F, Xc— упругость паров H по Рейду и Xd — т-ра в °F отгонки из H 10% по методу ASTM. Для практич. пользования ур-нием приведена номограмма. Для поправки на отклонение от линейной зависимости даны коэф. корреляции, равные для Xa — Xd соответственно: 0,60227; 0,54394; 0,63066 и — 0,61247. Ошибка подсчета ~2,35%. З. В.

61471. **Замкнутая система хранения нефтепродуктов для уменьшения потерь от испарения. Рисен** (Closed vapor system cuts vapor losses. Resen F. Lawrence), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 27, 100—102 (англ.)

Описана замкнутая система хранения нефтепродуктов на нефтеперерабатывающем з-де в Корпус Кристи (Техас). Парк состоит из 20 резервуаров, общей емк. ~13 000 $м^3$, паровые пространства которых обвязаны трубопроводами и соединены со спец. цилиндрич. резервуаром с полусферич. крышей, емк. ~1500 $м^3$. регулирующим выпуск и поступление паров и снабженным эластичной найлоновой диафрагмой. Резервуарный парк снабжен соответствующей предохранительной и измерительной аппаратурой. П. Богаевский

61472. **Подземные железобетонные резервуары для нефтепродуктов. Стулов Т. Т.,** Стр-во предприятий нефт. пром-сти, 1957, № 2, 1—5

61473. **Хранение и транспорт жидкого топлива. Части 1 и 2. Эмерик** (The storage and handling of fuel oil. Part I. II. Emerick Robert H.), Heat., Air Condit., Sheet Metal Contractor, 1955, **46**, № 11, 42—45; № 12, 32—35 (англ.)

Описываются оборудование и емкости для хранения больших запасов жидких топлив для промышленных нужд, школ и бытовых целей. Хранилище представляет собой подземный трапецоидальный резервуар, разделенный на секции. Показано, что наиболее выгодным для перекачки является двухступенчатый насос, расположенный в верхней точке подачи топлива. Описываются способы крепления резервуаров в зависимости от характера почв, близости воды, рек и т. д., способы термостатирования топлива во избежание замерзания влаги топлива зимой или его излишнего испарения летом при перегреве. В резервуарах для хранения легких топлив предусматриваются дыхательные клапаны диам. ≥ 32 *мм*. Н. Лапидес

61474. **Современные методы переработки нефти. Виллиг** (Moderne Verfahren der Mineralölverarbeitung. Willig Erhard), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 1, 20—24 (нем.)

Обзор по современным методам переработки нефти с целью получения высококачественных топлив. Б. Энглин

61475. **Переработка тяжелого сырья. Стормонт** (Union whips heavy-crude bugaboo. Stormont D. H.), Oil and Gas J., 1955, **55**, № 49, 76—77 (англ.)

Пуск новых установок юнифайнинга, платформинга и сдвоенной установки замедленного коксования, производительностью 3000 $м^3$/*сутки*, позволил Union Oil Corp. на з-де в Санта Мария повысить выход бензина до 43%. Перерабатывается высокосернистая нефть с уд. весом ~0,97 и потенциальным содержанием бензина всего 15%. Коротко описана работа указанных установок. Ю. Коган

61476. **Регенерация катализаторов крекинга в псевдоожиженном слое. Пансинг** (Regeneration of fluidized cracking catalysts. Pansing William F.), A. J. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 1, 71—74 (англ.)

Соотношение параметров в ур-ниях для процесса регенерации катализатора каталитич. крекинга в псевдоожиженном слое получено из данных работы опытной установки. Основное ур-ние выведено не только из учета сгорания кокса на катализаторе, но и из условий диффузионного переноса кислорода из потока к поверхности катализатора. Найдено, что коэф. массопередачи обратно пропорционален среднему диаметру частиц в степени 1,5 и прямо пропорционален квадрату скорости массы газа. Найдена функциональная зависимость константы скорости р-ции от т-ры, активности катализатора и природы перерабатываемого сырья, из которого образуется кокс. Данные, полученные на опытной установке, не соответствуют точно данным промышленных установок, т. к. распределение газа в псевдоожиженном слое большого регенератора весьма неравномерно, благодаря чему часть катализатора недостаточно полно участвует в р-ции. Кроме того в промышленных установках имеет место догорание CO в CO_2 и частичное горение кокса в транспортных линиях. Ю. Коган

61477. **Деасфальтизация крекинг-остатка для повторного крекинга. Овчинников Б. Н., Кошурников В. Л.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 3, 24—28

Остаток, получаемый на установке двухпечного крекинга и имеющий коксуемость 12—13%, деасфальтизировали на заводской установке пропаном, получая 60% деасфальтизата (ДА) (коксуемость 2%) и битум 3-й марки. Крекинг ДА в автоклаве при 450°, 44—46 *ат*, 21 мин. дал газа в % 4,1—4,8, бензина 13.4—13,6, керосина 13,9—15,7, крекинг-остатка 65,5—67,0, кокса в автоклаве не было. Производилась опытная подкачка ДА на охлаждение испарителя солярового крекинга вместо мазута прямой гонки (по установке в сутки расход ДА 793 *т*, соляра 627 *т*, выход бензина 23,7%, керосина 18,1%), что дало увеличение выхода светлых на 8% при повышении их октанового числа на 2—3 пункта. А. Равикович

61478. **Снижение выхода мазута. Фонтенот, Оден, Ворман** (Reduce № 6 fuel oil yields. Fontenot J. B., Oden E. Clarence Vormon Edward J., Jr), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 12, 215—219 (англ.)

Описаны технологич. мероприятия, проводимые на установках нефтеперерабатывающего з-да в Чарли Лейк с целью уменьшения выхода мазута. В результате этих мероприятий выход мазута снижен с 8 до 5,4%. Даны схемы отдельных установок з-да, на которых проведены упомянутые мероприятия, и приводятся данные по их работе. В. Кельцев

61479. **Полимеризация газообразных олефинов. Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Алания В. П., Жомов А. К.** В сб.: Хим.

переработка нефт. углеводородов, М., АН СССР, 1956, 479—490

Приведены результаты лабор. изучения фосфорнокислотных катализаторов для полимеризации олефинов; исследовалась активность катализаторов в зависимости от характера различных носителей, соотношения носителя и к-ты, т-ры и продолжительности термич. обработки катализатора. На основании этих исследований разработан новый тип катализатора, носителем для которого является активированный уголь, в поры которого наносится гель SiO_2 для повышения механич. прочности угля и прочного удержания к-ты на поверхности. Лучшие результаты были получены на катализаторе с 40%-ной фосфорной к-той, содержащей в вес.%: активированного угля 30,1; SiO_2 3,7; $H_4P_2O_7$ 66,2. Испытание катализаторов проводилось на опытной полимеризационной установке, в качестве сырья использовалась фракция, содержащая C_4H_8 14,6—16,8%, C_5 — 47,5—54,3%; процесс проводился при т-ре в реакторе 190—195°, давл. 50—52 *ат*, объемной скорости 3—6 *л* на 1 *л час*$^{-1}$; выход полимеров в этих условиях на указанном катализаторе составлял 20,7—25% или 384 *кг* на 1 *кг* катализатора. В. Кельцев

61480. Крекинг углеводородов с целью получения этилена. Пич (Die Spaltung von Kohlenwasserstoffen zu Äthylen. Pietsch Herbert), Erdöl und Kohle, 1956, **9**, № 7, 453—456 (нем.)

Приводятся равновесные конц-ии продуктов расщепления C_2H_6, C_3H_8 и C_4H_{10} при т-рах от 500 до 1300° K. Для тех же т-р вычислены константы равновесия для р-ций крекинга парафинов и нафтенов до этилена, а также р-ций циклизации парафиновых углеводородов в нафтеновые и ароматизации последних. Для т-р от 900 до 1300° K даны равновесные конц-ии продуктов разложения C_2H_6 при давл. 5, 10 и 15 *ата*. Рассмотрено влияние времени р-ции на состав продуктов. Б. Энглин

61481. Применение нефтяного сырья во французской газовой промышленности. Дельсоль (Les techniques d'utilisation des produits pétroliers par l'industrie gazière française. Delsol Robert), Bull. Assoc. franç. techniciens pétrole, 1954, № 106, 261—286+1 carte (франц.)

61482. Применение нефтяных продуктов и развитие техники производства светильного газа во Франции. Дельсоль Р. (Delsol M. Robert). В сб. 4-й Междунар. нефт. конгресс 7, М., Гостоптехиздат, 1957, 471—498

Обзор методов переработки нефтяных жидких или газообразных продуктов в обыкновенный светильный газ как основной, так и служащий в качестве добавки в часы пик, а также в высококалорийные газы. Библ. 39 назв. И. Руденская

61483. Газойли каталитического крекинга тяжелых дистиллатов сернистых нефтей как сырье термического крекинга и источник получения малосернистого кокса. Ботников Я. А., Терегулов Д. Х., Герасичева З. В., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 3, 14—18

Газойли, полученные при каталитич. крекинге фракции 320—450° сернистой нефти, были подвергнуты термич. крекингу по схеме однопечного крекинга с рециркуляцией. Тяжелый газойль, 320—450°, крекировали при 420° с продолжительностью процесса 90 мин. по двум вариантам (а) с отбором бензина и с (б) отбором бензина и дизельной фракции. В случае (а) получено 9% газов и 37% бензина до 205° с йодным числом (ИЧ) 101,6, октановым числом (ОЧ) 60,4 (по моторному методу) и содержанием S 0,09%. По варианту (б) отобрано 25,1% дизельной фракции 205—320° с ИЧ 47,9, цетановым числом 43,8 и содержанием S 1,29%. Легкий газойль, 205—320°, крекировали 70 мин. при 430°; получено газов 11,3% и 48,6% бензина до 205° с ИЧ 60,0, ОЧ 74,8 и содержанием S 0,21%. При пропускании смеси обоих газойлей по схеме двухпечного крекинга получено 11,2% газов и 42,1% бензина до 205° с ИЧ 70, ОЧ 71 и содержанием S 0,18% Газы во всех случаях состояли из CH_4, C_2H_6 и C_3H_8. При коксовании крекинг-остатков получено 19—17% кокса с 0,6—1,4% S. Е. Покровская

61484. Промышленная установка непрерывного коксования в псевдоожиженном слое. Торнтон (Why Carter likes its coker. Thornton D. P.), Petrol. Process., 1955, **10**, № 6, 840—845 (англ.)

Описана установка Carter Oil Co. в Биллингсе (шт. Монтана США) производительностью 605 *м³/сутки*, работающая на остаточном сырье с уд. в. ≥ 0,93. О. Кальницкий

61485. Добавки к жидкому топливу. Вестергор (Tilsatsmidler til fyringsolje? Westergaard Richard H.), Tekn. ukebl., 1955, **102**, № 22, 451—456 (норв.)

61486. Получение сульфокислот из экстракта от фурфурольной очистки. Рэдулеску, Богдан (Acizi sulfonici din extractul de furfurol. Radulescu G. A., Bogdan M.), Petrol și gaze, 1956, **7**, № 10, 527—553 (рум., рез. русск., нем.)

Проведены опыты сульфирования олеумом экстрактов, полученных при обработке фурфуролом масел отечественного произ-ва. Показано, что веретенное масло, содержащее значительно большее число атомов C в ароматич. кольцах, чем дизельное масло (которое применялось ранее для произ-ва экстракта), дает экстракт, который практически полностью сульфируется, т. е. позволяет существенно повысить производительность установок по произ-ву сульфокислот. Показана пригодность аммиачных солей сульфокислот, полученных из экстракта веретенного масла, в качестве деэмульгаторов нефтей. К. З.

61487. Новое горючее для сельского хозяйства. Ашар (Le nouveau carburant agricole. Achart J.), Génie rural, 1956, **49**, № 12, 407—409 (франц.)

Правительственным постановлением № 56—514 от 29 мая 1956 г. во Франции введены новые технич. условия на бытовое котельное топливо, предназначенное также для использования в с. х. Это крекинг-газойль, подкрашенный 1 *г/гл* пурпурного красителя, содержащий 5 *г/гл* дифениламина и 1 *г/гл* фурфурола. Он отличается от газойля для двигателей внутреннего сгорания несколько более высоким уд. весом, большим содержанием S (≤ 1,6 против 1,3%), более низким цетановым числом (≥ 40 против 50) и более высокой т-рой застывания (—6 против —12°). Э. Левина

61488. Рост количества и сложности технологического оборудования. Фостер (Increasing in numbers, complexity refiners' «tools of the trade». Foster Arch L.), Petrol. Engr, 1956, **28**, № 8, C9 — C12 (англ.)

Краткий обзор развития технологич. процессов нефтепереработки. Отмечено увеличение сложности и разновидности установок в связи с ростом требований на нефтепродукты. Ю. Коган

61489. Комбинирование установки каталитического реформинга с установкой юнифайнинг. Эйди (Single-case reforming teams up with unifining. Adee R. L.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 79, 111—112 (англ.)

На з-де в Биллингсе (Монтана США) установка обессеривания в псевдоожиженном слое позволяет удалять только половину S из фракций дизельного топлива. Предложено обрабатывать эти фракции на установке юнифайнинга, достаточное кол-во H_2 для которой производится на установке каталитич. реформинга. При-

ведена принципиальная схема, описание и данные работы комбинированной установки. Ю. Коган

61490. **Современные методы фильтрации при очистке нефтепродуктов. Хейде** (Neuzeitliche Filtrationsmethoden in der Erdölraffinerie. Heide Carl von der), Erdöl und Kohle, 1956, **9**, № 12, 861—863 (нем.)

Краткое описание фильтр-прессов. Б. Энглин

61491. **Экономика процессов удаления парафина из масел. Поличкевич** (Ekonomika procesów odparafinowania olejów. Policzkiewicz Antoni), Wiadom. naft., 1957, **3**, № 1-2, 15—17 (польск.)

61492. **Меллитовая кислота в асфальтитах. Лексов, Манески** (El acido melitico en las asfaltitas. Lexow Sigfried G., Maneschi Ernesto P.), Industria y quimica, 1954, **16**, № 3, 159—160 (исп.)

61493. **Исследование некоторых физических и химических свойств чешуйчатого церезина. Ильенко О. Г.**, Научн. тр. Новочеркасск. политехн. ин-т, 1956, **27** (41), 61—71

Исследована фракция синтинового парафина, имеющая т. пл. 89—111° и называемая чешуйчатым церезином (ЧЦ). Добавка ЧЦ к нефтяному парафину с т. пл. 52—53° повышает т-ру плавления последнего и меняет характер кривых застывания. 50%-ная H_2SO_4 не действует на ЧЦ до т-ры 250°, 96%-ная H_2SO_4 действует на ЧЦ уже при т-ре 18±2° и действие усиливается с повышением т-ры, при этом выделяется заметное кол-во SO_2, выделения CO_2 не обнаружено. ЧЦ является смесью большого кол-ва изомерных алифатич. углеводородов, содержащих третичный атом С. А. Равикович

61494. **Адсорбционная очистка восковых продуктов. Абезгауз И. М., Раскина Р. С.,** Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1956, № 7, 16—17

Описана предлагаемая авторами очистка озокерита-сырца, а также церезинов из петролатума путем непосредственного контакта их в расплавленном виде с сухим адсорбентом при 150—180°. В качестве адсорбентов применяли катализаторную крошку и зикеевскую опоку. Получены более высокие выходы церезина (68%), чем при обычно применяемом сернокислотном методе (53%). Отработанный адсорбент полностью регенерируется. А. Соснина

61495. **Механические и реологические измерения каучуко-битумных и каучуко-асфальтовых смесей. Нейвелд** (в подл. Нийвельд Х. А. В.), **Деккер** (в подл. де-Декер Х. К. И.), **Геспик** (в подл. Гизинк О. В.), (Nijveld H. A. W., Decker H. C. de, Geesnik H. A. O. W. В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 5—13

61496. **Поверхностные явления и контакт между битумными вяжущими и заполнителями в дорожных и гидротехнических работах. Бенар А., Лефоль Ж.** (Bé Nard André, Lefol Jacques). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 307—318

61497. **Влияние времени и температуры на деформацию асфальтовых битумов и битумно-минеральных смесей. Пул** (Time and temperature effects on the deformation of asphaltic bitumens and bitumen-mineral mixtures. Poel C. van der), SPE Journal, 1955, **11**, № 7, 47—53 (англ.)

Приведена номограмма, позволяющая определять жесткость битума, как функцию т-ры и времени. Эта система требует предварительного определения твердости (т-ры размягчения по методу «Кольцо и шар») и реологич. характеристики (индекс пенетрации) битума. Показано, что жесткость битумно-минеральных смесей с небольшим кол-вом пустот является функцией только жесткости содержащегося в смеси битума (при заданных времени и т-ре) и объемного содержания агрегата. А. Кузьмина

61498. **Успехи в применении синтетического каучука в смеси с битумом и смолами для покрытия улиц. Темме** (Fortschritt in der Anwendung von synthetischem Gummi im Gemisch mit Bitumen und Teer als Straßenbaustoff. Temme), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1956, **7**, № 5, 178—181 (нем.)

Описан новый материал для добавки к битумам «рубарит» (Р), представляющий собой сухой серый тонкоразмолотый порошок (крупностью ~ 1 *мм*), состоящий из смеси невулканизированной резины (20%) и тяжелого шпата (80%). Р легко смешивается с битумами (Б) и смолами, увеличивает вязкость Б, улучшает сцепляемость, пластичность, повышает т-ру размягчения, увеличивает прочность покрытия. Обычно Р : Б-1 : 9. Приведены характеристики пластичности и размягчаемости смесей Б и Р в зависимости от процентного содержания Р. Смеси являются хорошим покрытием для автомагистралей и взлетно-посадочных дорожек на аэродромах. Г. Стельмах

61499. **Дорожные битумные эмульсии. Миллике** (Les emulsions de bitume pour routes. Milliquet R.), Strasse und Verkehr, 1956, **42**, № 5, 211—213 (франц.; рез. нем.)

Приведено описание основных физ.-хим. свойств и способов применения дорожных битумных эмульсий. М. Липец

61500. **Механизация в производстве битумов твердых марок. Хенин Н. Н.,** Нефтяник, 1957, № 4, 14—16

Описан метод охлаждения и внутрицехового транспорта нефтебитума твердых марок на Уфимском нефтеперерабатывающем з-де. Битум с т-рой 240—260° из куба через холодильник подают в промежуточный куб, откуда через коллектор на разливочную машину, где битум охлаждается до 60° и затем выбрасывается на транспортер в форме брикетов. Разливочная машина представляет собой горизонтальный ковшевый транспортер, на металлич. каркасе которого имеется транспортерная цепь, где укреплены изложницы вместимостью 20—30 *кг* битума каждая. Производительность разливочной машины 2000 *кг* в 1 час, скорость движения изложниц 0,0084 *мм* в 1 сек. И. Руденская

61501. **73-й конгресс специалистов газовой промышленности.**— (Le 73-eme Congrès de l'industrie du gaz. Les communications techniques.—), J. usines gaz, 1956, **80**, № 7, 279—294 (франц.)

Рефераты 37 докладов и дискуссионных выступлений по ним. К. З.

61502. **Тенденции развития газовой промышленности. Кимура** (ガス工業の趨勢. 下村明). 化學工業. Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 1, 34—37 (японск.)

61503. **Производство газового бензина в условиях холодного климата.**— (Frigid weather no obstacle.—), Petrol. Process., 1955, **10**, № 6, 846—848 (англ.)

За период с 1954 по 1955 г. кол-во з-дов по произ-ву газового бензина в пяти самых холодных штатах США возросло с 13 до 17. Приведен опыт работы з-да газового бензина в Тайога (Северная Дакота). На з-де вместо водяного применяется воздушное охлаждение; водяное охлаждение используется только в теплое время года. Газ до поступления на абсорбцию осушается. Совокупность проводимых мероприятий позволяет держать в конденсаторах очень низкую т-ру, трубопроводы работают без пароспутников, а при остановке или работе исключена возможность «размораживания» насосов и колонн. Приводится схема с использо-

ванием воздушного охлаждения. Коротко описаны основные установки з-да. Ю. Коган

61504. **Низкотемпературное извлечение газового бензина. Мерц** (Tennessee gas transmission company proves process for low—temperature gasoline extraction. Mertz R. V.), Petrol. Engr., 1956, 28, № 6, C34, C37—C38, C40 (англ.)

На крупнейшем в США з-де близ Гринсбурга (шт. Кентукки) по произ-ву газового бензина (ГБ) из природного газа (ПГ) применен метод низкотемпературного выделения ГБ, требующий вдвое меньших капиталовложений и меньших затрат на эксплуатацию, чем обычный абсорбционный способ. З-д с 1954 г. перерабатывает 25 млн. *нм*³ ПГ в день и дает ежедневно 1,6—1,8 млн. *л* жидкого конденсата, перерабатываемого на этан, сжиженный газ и ГБ. Поступающий на з-д ПГ подвергается осушке, после чего охлаждается до —75° и компримируется до 37 *ат*. При этом конденсируется ~5,5 мол. % ПГ. Конденсат поступает на разделение, а остаточный газ после прохождения теплообменников дополнительно сжимается до 40 *ат* и возвращается в сеть. Дано краткое описание аппаратов и условий их работы. С. Розеноер

61505. **Получение газообразных топлив. Орличек** (The preparation of gaseous fuels. Orlicek Adalbert F.), Gas I., 1956, 287, № 4851, 37, 40—42, 45 (англ.)

Доклад на 5-ой Международной энергетич. конференции в Вене. В. Кельцев

61506. **Окисление метана под давлением. Фурман М. С., Шестакова А. Д.** В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 344—351

Проведены лабор. исследования процесса окисления CH_4 кислородом под давл. 50—500 *ат*; опыты проводили в интервале т-р 375—475° и конц-ии O_2 в исходном газе 6—9 об.%. Показано, что главным продуктом процесса является метанол, причем выход его увеличивается с увеличением давления до 250 *ат* и мало изменяется при дальнейшем увеличении давления; снижение т-ры и конц-ии O_2 повышает выход метанола. Максим. выход метанола за один проход, достигнутый при опытах, составил 2 *г* из 100 *л* исходного газа. Приводятся соображения о механизме р-ции окисления метана и о влиянии на него давления. В. Кельцев

61507. **Низкотемпературная «сухая» газобензиновая установка. Комптон** (Low-temperature «dry» gas plant for Denver — Julesburg. Compton N. W.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 20, 112—113 (англ.)

Сообщается о сооружении газобензиновой установки в Колорадо (США), перерабатывающей 280.000 *нм*³ природного газа в сутки, на пропан, бутан и газовый бензин с упругостью паров по Рейду 760—1380 *мм* рт. ст. Установка работает с миним. расходом воды: 0,3—0,8 *м*³ в сутки; ее особенности: замкнутая система охлаждения водяных рубашек двигателей и смазочного масла с радиатором и холодильниками с вентилятором; воздушное охлаждение газа; применение огневых подогревателей для нагрева циркулирующего масла, используемого в качестве теплоносителя вместо пара; пропановое охлаждение газа до —17° (причем для конденсации паров пропана также применено воздушное охлаждение); непосредственный впрыск гликоля в газ для предотвращения образования гидратов. Н. Кельцев

61508. **Применение низкотемпературных сепараторов для получения продуктов конденсации из газов высокого давления. Джеймисон** (The application of low temperature separators to high pressure gas condensate production. Jamison Lee R.), Calif. Oil. World, 1955, 48, № 9, 1—2, 5, 7, 12 (англ.)

61509. **Принципы смешения газов. Часть 2. Измерительные приборы. Уорнер** (Fundamentals of gas mixing.— Part 2. A look at the equipment. Warner C. W.), Gas (USA), 1956, 32, № 3, 75—80 (англ.)

Описаны автоматич. регуляторы соотношения типа Аскания и калориметры трех типов для измерения теплотворности газов. Приводятся схемы приборов и характеристика их работы. Часть I см. РЖХим, 1957, 5539. В. Кельцев

61510. **Усовершенствования использования природного газа и улучшение качества получаемых из него продуктов. Ле-Мей** (Processes and product improvements to be anticipated with natural gas. Le May R. C.), Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № 1, 1—14 (англ.)

Перечислены важнейшие способы использования природного газа и рассмотрен вопрос об усовершенствовании техники его сжигания. О. Кальницкий

61511. **Возможности использования энергии природного газа на месторождениях. Сафир, Пимснер, Василеску** (Possibilities of energy recovery in natural gas fields. Saphier I., Pimsner V., Vasilesky A. C.), Rev. sci. techn. (București), 1954, 2, 19—56 (англ.)

61512. **Послевоенное развитие техники производства и транспорта газов в Бельгии. Берге** (De na-oorlogse evolutie van de techniek der gasproductie en het gastransport in België. Berghe G. van den), Het gas, 1955, 75, № 9, 156, 158—165 (гол.; рез. англ.)

Описаны установки по каталитич. и автотермич. крекингу рудничного (метанистого) газа и сжиженных газов, характеризующие направление развития газовой индустрии в Бельгии. К. З.

61513. **Транспорт ожиженных газов. Базне** (Le transport vrac des gaz liquéfiés. Bazenet Paul), Techn. et applic. pétrole, 1956, Numéro hors-série, 71—76 (франц.)

Кратко описаны контейнеры и цистерны для жидкого пропана, бутана и их смесей, применяемые во Франции и США для ж.-д., автомобильного и морского транспорта, а также их эксплуатация. Г. Рабинович

61514. **Природа промежуточных кислот, образующихся при окислении сажи в меллитовую кислоту. Руоф, Энтел, Говард** (Nature of the intermediate acids formed in the oxidation of carbon black to mellitic acid. Ruof C. H., Entel J., Howard H. C.), Fuel, 1956, 35, № 4, 409—414 (англ.)

Исследована структура и свойства промежуточных к-т (ПК), образующихся в процессе окисления сажи «Сферон 6» в меллитовую к-ту. Окисление проводилось в течение 24 час. с помощью конц. HNO_3, затем добавлялась дымящая HNO_3, и окисление продолжалось еще 10 дней. Полученные ПК — черного цвета, растворимы в воде, не коллоидны и мигрируют через пергаментные мембраны, что свидетельствует об их среднем мол. весе. Аналитич. данные и мол. вес ПК отвечает ф-ле: $C_{30.9}H_{30.9}O_{0.5}N_{0.08}$, которая согласуется с полициклич. структурой ПК. УФ-спектры, а также продукты, полученные при гидрировании Na-солей ПК в водн. р-рах, указывают на то, что ПК являются поликарбоксильными к-тами с конденсированными циклич. ядрами. Результаты исследования подтверждают представление о пластинчатой структуре сажи и о том, что каждая отдельная пластинка окисляется подобно конденсированным молекулам циклич. углеводородов. Эксперим. доказательств полифениленового типа структуры сажи не получено. М. Липсц

61515. **Горючее для двигателей. Фулон** (Treibstoffe. Foulon A.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 25, 754 (нем.)

61516. **Этиловый спирт и спирто-бензиновые смеси как моторное топливо. Бор** (Alkoholi ja alkoholisekoitukset polttoaineena. Bohr Einar), Tekn. aikakauslehti, 1954, 44, № 24, 567—572 (фин.; рез. англ.)

61517. **Заводы искусственного жидкого топлива в Ассаме. Баруах** (Synthetic oil plant in Assam. Baruah B. B.), Indian Mining J., 1955, 3, № 9, 172—177 (англ.)

Мощные залежи углей высокого качества в Ассаме дадут возможность развития в Индии пром-сти искусств. жидкого топлива. Приведены сравнительные данные по качеству углей Ассама и других угольных месторождений Индии. Дан обзор различных методов получения искусств. жидкого топлива. Библ. 49 назв. В. Покровская

61518. **Окисление, распад, воспламенение и детонация паров топлива и газов. XXIV. Неблагоприятное влияние эндотермической реакции крекинга, необходимой для воспламенения от сжатия парафиновых углеводородов на термический к. п. д. двигателя. Кинг, Аллан** (The oxidation, decomposition, ignition and detonation of fuel vapors and gases. XXIV. The adverse effect on thermal efficiency of the endothermic cracking reaction required for the compression ignition of paraffin hydrocarbons. King R. O., Allan A. B.), Canad. J. Technol., 1954, 32, № 6, 220—241 (англ.)

Сравнивались индикаторные к. п. д. двигателя C. F. R. при работе его на пентане, гексане и гептане с воспламенением от сжатия и на бензоле с искровым воспламенением. Для обедненных на 20% смесей индикаторный к. п. д. при работе на парафиновых углеводородах на 7—8% меньше, чем при работе на бензоле, а для стехиометрич. смесей эта разница доходит до 10%. При работе двигателя с воспламенением от сжатия на парафиновых углеводородах возможно большее обеднение, чем для бензола при искровом воспламенении. Механизм воспламенения парафино-воздушных смесей более богатых, чем обедненные на 20%-одностадийный, причем центрами воспламенения служит углерод, выделяющийся при крекинге парафинов, а более бедных — двустадийный, причем первая стадия возникает в точках конц-ии в-в смолистой природы. Смолистые в-ва, смешиваясь с углеродом, образуют отложения на поверхностях камеры. Приведены графики, характеризующие процесс сгорания топлива в двигателе в зависимости от условий его работы. Часть XXIII см. РЖХим, 1955, 44161. М. Пешкин

61519. **Окисление керосина кислородом воздуха в присутствии хлора. Малиновский М. С., Землянский Н. И., Климовская Л. К.**, Журнал прикладной химии, 1954, 27, № 9, 1028—1032

Окислялась фракция керосина (т. кип. 240—320°, уд. в. 0,8273 при 18°, кислотное число (КЧ) 0,01, число омыления (ЧО) 0,38 *мг* KOH) из нефтей Дрогобычского месторождения, предварительно обработанная H_2SO_4 для удаления ароматич. и непредельных углеводородов. Через керосин, залитый в термостатируемую пробирку, при т-рах 60—150° барботировалась смесь воздуха и Cl в соотношении от 12 : 1 до 64 : 1. Показано, что присутствие Cl сильно инициирует процесс окисления: КЧ продуктов окисления в $\sim$ 3 раза выше, чем в случае применения металлич. катализаторов (нафтенаты Ca, Mn и др.), ЧО также несколько повышаются. Повышение т-ры окисления приводит к увеличению КЧ и особенно ЧО продуктов окисления, а увеличение времени окисления в первый период окисления (до 40—60 час.) действует аналогичным образом, после чего скорость окисления резко снижается. Спектрографич. исследование полностью подтверждает результаты хим. анализа. В. Синицын

61520. **Исследовательские работы Американского нефтяного института. Синтез, очистка и свойства низкомолекулярных углеводородов. Детонационная характеристика ациклических углеводородов. Бурд, Лавелл** (API research project 45 — synthesis, purification, and properties of hydrocarbons of low molecular weight. The knocking characteristics of noncyclic hydrocarbons. Boord Cecil E., Lovell Wheeler G.), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1954, Sec. 6, 34, 96—102 (англ.)

Разработка и применение методов синтеза бензиновых углеводородов, определение их физ.-хим. свойств и, в частности, детонационной стойкости — октановых чисел и сортности. Получено или синтезировано 296 соединений. Установлено, что введение двойной связи в углеводород с прямой цепью или с одной боковой цепью значительно увеличивает детонационную стойкость, ненасыщенность сильно разветвленных парафинов может привести к снижению детонационной стойкости. Детонационная стойкость олефинов повышается по мере уменьшения длины цепи или возникновения в ней дополнительных боковых цепей, увеличения длины боковой цепи или перемещения ее к середине молекулы; олефины характеризуются меньшей приемистостью к тетраэтилсвинцу. Для нафтенов с ненасыщ. боковыми цепями показано, что ненасыщенность в боковой цепи вызывает повышение детонационной стойкости, которая возрастает по мере приближения двойной связи к кольцу. А. Равикович

61521. **Механизм действия антидетонаторов. Разложение тетраэтилсвинца в двигателе. Рифкин, Уолкатт** (Fundamentals of antiknock. Decomposition of TEL in an engine. Rifkin Ellis B., Walcutt Cleveland), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 9, Part 1, 1532—1539 (англ.)

Опытами, проведенными на одноцилиндровых двигателях, оснащенных точными контрольно-измерительными приборами, получены кинетич. данные о р-ции разложения тетраэтилсвинца (I) при обычных конц-иях его в рабочей смеси. Установлено, что порядок р-ции разложения I равен 1—1,3. Константы скорости р-ции выражаются ур-нием: $\lg k = -4{,}124 \times 10^3/T + 7{,}617$, где: $k =$ сек$^{-1}$., $T =$ °К. Ур-ние основано на измерениях в пределах от 600 до 800°К. Вычисленная по ур-нию степень разложения I при разных т-рах хорошо согласовалась с найденной. Она не зависела от топлива и испытанных присадок (CCl_4, $(CH_3)_3COOH$ и др.). Высказано предположение, что определение степени разложения I может служить методом измерения т-ры в двигателе. З. Векслер

61522. **Железные катализаторы в синтезе Фишера—Тропша. Стейн, Томпсон, Андерсон** (Iron catalysts and the Fischer Tropsch synthesis. Stein Karl C., Thompson Gordon P., Anderson Robert B.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 3, Part 1, 410 (англ.)

Обзор результатов исследований по применению в синтезе Фишера-Тропша Fe-катализаторов (К). Рассмотрены железо-медный осажденный К, промотированный K_2CO_3; восстановленный и нитридный промотированные сплавные железоокисные К. Показано, что восстановленные К в процессе синтеза переходят в карбиды и магнетиты, увеличиваясь в объеме до 25%. Нитридные К окисляются меньше и меньше увеличиваются в объеме, однако их качества снижаются благодаря образованию карбонитридов. Железо-медный К склонен к смолообразованию. Н. Лапидес

61523. Изучение железных катализаторов, приготовленных на основе боксита в синтезе углеводородов из CO и H_2. Башкиров А. Н., Грожан М. М., Химия и технол. топлива, 1956, № 12, 12—17.

Изложены результаты исследования влияния условий восстановления и введения щел. добавок на свойства катализаторов (К) для синтеза углеводородов из CO и H_2. Показана целесообразность промотирования К на основе боксита пропиткой их р-ром поташа или смесью р-ров поташа и буры и определены оптимальные условия восстановления К на основе боксита: т-ра 900°, продолжительность 2 часа, объемная скорость H_2 2000 час.$^{-1}$. На К, приготовленных на основе боксита месторождения Красная Шапочка при т-ре 280°, давл. 20 *ат* и объемной скорости свежего газа равной 1250 час.$^{-1}$, выход углеводородов C_2 составляет > 100 *г/м*^{3}. Н. Кельцев

61524. О смолообразовании при окислении углеводородов. Сергиенко С. Р., Галич П. Н., Ж. прикл. химии, 1955, **28,** № 7, 735—744

Исследована кинетика образования продуктов окисления индивидуальных углеводородов C_{11}—C_{13} различных гомологич. рядов: *н*-ундецена-1 (I), *н*-гептилбензола (II), *н*-гептилциклогексана (III) и α-метилдекалина (IV). Углеводороды окисляли в жидкой фа е при 150° при барботаже воздуха; изменение конц-ии смол контролировали по оптич. плотности окисленного продукта, продукты окисления подвергали люминесцентному анализу. Конечные продукты после 100-час. окисления разделяли на карбоиды, асфальтены, смолы, низкомолекулярные кислородные соединения и непрореагировавшие углеводороды. Приведены подробные данные анализа продуктов окисления. Образование продуктов уплотнения, как правило, наблюдается на более поздних стадиях окисления — по истечении 50—100 час. после накопления продуктов окисления. Характер продуктов окисления IV указывает на значительное расщепление молекулы. При окислении III образуется большое кол-во асфальтеновых в-в. Основными при окислении II являются низкомолекулярные продукты, образующиеся в результате расщепления исходного углеводорода, в том числе значительные кол-ва бензойной к-ты и бензальдегид, охарактеризованный через димедоновое производное. Характер продуктов окисления указывает на то, что основным направлением атаки кислорода является в этом случае первый атом С боковой цепи, затем происходит разрыв связи С — С, соседней с окисленным атомом. Окисление I вследствие наличия двойной связи отличается от направлений, наблюдаемых для других исследованных углеводородов. Асфальтены в конечных продуктах отсутствуют, смолистые в-ва, составляющие до 85%, высокореакционноспособны. Основным направлением превращения I является его окислительная полимеризация под воздействием перекисей. Наибольшее кол-во высокомолекулярных продуктов уплотнения образуется при окислении IV и III. З. Саблина

61525. Противоизносные свойства маловязких нефтепродуктов в зависимости от их состава. Виноградов Г. В., Зеленский В. Д., Розенберг Л. М., Мусаев И. А., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1956, № 7, 7—9

Указанная зависимость исследовалась на примере туймазинского керосина и выделенных из него фракций (различного хим. состава), а также фракций небитдагского керосина. Показано, что парафино-нафтеновые и ароматич. углеводороды характеризуются плохими противоизносными свойствами (ПС), *н*-парафины обладают хорошими ПС лишь при низких нагрузках. Найдено, что наличие ПС характерно для высших (хвостовых) фракций керосина. А. Соснина

61526. Присадки к топливам. Эдгар, Битти (Fuel additives — problems and progress. Edgar Graham, Beatty H. A.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48,** № 10, 1853—1857 (англ.)

Краткий обзор основных типов присадок, добавляемых к топливам: антидетонационных, противонагарных, детергентных, противообледенительных, стабилизирующих антикоррозионных и др. Указаны задачи, требующие разрешения в ближайшее время: разработка быстрого метода испытания стабильности бензина для выбора эффективных противоокислительных добавок, повышение эффективности ингибиторов нагарообразования, противообледенительных присадок, разработка добавок для реактивных топлив, экономичных присадок для тяжелых жидких топлив и т. д Г. Марголина

61527. Система оценки поведения смазочных масел и топлив в поршневых двигателях внутреннего сгорания. Туррет, Бейл — (Demerit system for rating the performance of lubricating oils and fuels in reciprocating internal combustion engines. Tourret R., Bale R. W.), J. Inst. Petrol., 1956, **42,** № 394, 292—297 (англ.)

Предлагается система оценки в баллах поведения масел и топлив, единая для разных двигателей, путем определения после испытания состояния деталей (днище поршня, юбка поршня, кольца, кольцевые канавки, клапаны и т. д.) от 0 — при отсутствии отложений (лака, осадков нагара) до 10 — при максим. отложениях. Оценка производится путем умножения относительной площади участка, занятой отложениями (0 — вся площадь чистая, 10 — вся площадь покрыта отложениями), на фактор зависимости от толщины или цвета отложений (0 — отсутствие отложения, 1,0 — максим. их кол-во). А. Равикович

61528. Истинные объемы при смешении. Ривс (True volumes in blending. Reeves E. J.), Petrol. Refiner, 1954, **33,** № 6, 137—139 (англ.)

61529. О смазке. Бальбас (Del engrase. Balbas Angel), Rev. industr. y fabril, 1956, **11,** № 117, 304—308 (исп.)

Популярный очерк о роли смазок и масел, путях их получения и свойствах. В. Щекин

61530. Моторные масла. Райзингер (Motor oils. Risinger William D.), Wisconsin Engr, 1956, **61,** № 1, 34—36, 72 (англ.)

Рассматриваются требования, которым должны удовлетворить автомобильные смазочные масла и преимущества применения всесезонных загущенных масел для смазки автомобильных двигателей. А. Равикович

61531. Прогресс в области масел для тракторных двигателей. Бейтс (Technical developments in crankcase lubricants for tractors II. Bates E. S.), World Crops, 1955, **7,** № 11, 453—454, 456 (англ.)

Указывается, что масла для тракторных двигателей должны обладать высокими диспергирующими, моющими, противоокислительными и противокоррозионными свойствами, в связи с чем находят широкое применение масла с присадками, конц-ия которых зависит от назначения масла. Для дизелей рекомендуются масла спец. сортов типа heavy duty (СМ) и лишь в некоторых случаях (в 2-тактных дизелях) необходимо применять масла с повышенным содержанием присадок. В случае работы тракторных дизелей на высокосернистом топливе следует применять масла, содержание присадок в которых в ~ 4 раза превосходит содержание присадок в СМ. В карбюраторных двигателях, работающих на легком топливе, особую опасность представляют износ деталей двигателя и образование осадков, связанные с попаданием в масло значительных кол-в воды, применяются СМ В двигателях, работающих на тяжелом топливе со значительным разжижением масла горючим (10—30 об.%), рекомендовалось производить

смену масла вдвое чаще, чем при работе на легком топливе; в настоящее время, в связи с применением присадок, повышающих прочность масляной пленки, имеются все основания удлинить сроки смены масла в первом случае, уравняв их со сроками службы масла в двигателях, эксплуатирующихся на легких топливах. Целесообразно перейти в дальнейшем к применению универсальных масел с присадками, соответствующих по вязкости маслам типа SAE 20W/30, результаты 20 000 час. испытаний которых свидетельствуют об их пригодности для вышеуказанных целей. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 42209. А. Виппер

61532. **Унификация смазочных масел. Эллис** (Simplifying the range of lubricants. Ellis E. G.), Petrobum., 1956, **19**, № 10, 351—353, 368 (англ.)

Рассматривается возможность сокращения ассортимента моторных масел. Приводится широко распространенная в США и ряде других стран классификация смазочных масел по SAE. Указывается, что в Англии, где в настоящее время в автомобильных двигателях чаще всего находят применение масла типа SAE-20 и SAE-30, наиболее целесообразно использовать универсальное масло SAE 20W/30 в течение всего года. Отмечается тенденция к расширению области применения маловязких масел. Высказано предположение, что с распространением многофункциональных масел, в качестве автомобильного моторного и трансмиссионного масел будет применяться масло одного и того же сорта. А. Виппер

61533. **Дальнейшее развитие структурного анализа и характеристики минеральных масел. Дирикс, Тиме** (Ölkennzahlen und die weitere Entwicklung der Strukturanalysen von Mineralölen. Dierichs A., Thieme K.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 5, 272—284 (нем.)

61534. **Окисление смазочных масел при низких и умеренных температурах. Фукс Г. И., Гальцова Н. Е.,** Химия и технология топлива и масел, 1957, № 3, 28—37

Исследовано окисление минер. масел — турбинного и трансформаторного; синтетич.— диоксисебацината; жировых — костяного и касторового; олеиновой к-ты и ее триглицерида и отдельных приборных масел в открытых и закрытых приборах в тонком слое при т-рах от —60 до +100° под действием воздуха. Окисление определяли по изменению перекисного, кислотного, йодного чисел и вязкости масла. При низких и умеренных т-рах окисление проходит в 3 стадии: 1) индукционный период, 2) накопление первичных продуктов окисления и к-т, сопровождающееся небольшим понижением вязкости и 3) уменьшение первичных продуктов окисления, приводящее к повышению вязкости. При низкой т-ре окисление минер. и костяных масел протекает медленно (при —50° кислотные числа увеличиваются за 24 часа в 2—3 раза). С повышением т-ры в пределах до +100° характер окисления не меняется, но индукционный период уменьшается и возрастает скорость окисления. С уменьшением толщины слоя скорость окисления, особенно жирового масла, растет. С увеличением глубины очистки устойчивость масел к окислению возрастает. Введение антиокислительной присадки, в частности *n*-оксидифениламина, хорошо стабилизует жировые смазочные масла. Э. Левина

61535. **Изучение ориентации молекул (на металлических поверхностях) и смазочных характеристик ароматических соединений. (2). Об определении износа методом радиоактивного индикатора. Нагата, Хага, Томода** (芳香族化合物の分子配列と潤滑性に關する研究. Radioactiue tracer法による減摩耗性について. 永田三郎, 芳賀洋, 友田泰行), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1956, **25**, № 6, 253—257 (японск.; рез. англ.)

61536. **Присадки к маслам, применяемым на сталелитейных заводах. Кларк** (Additives in steel mill lubricants. Clark M. S.), Iron and Steel Engr, 1956, **33**, № 10, 87—91. Discuss. 91—93 (англ.)

Кратко рассматриваются назначение и свойства различных типов присадок к маслам, применяемым на сталелитейных з-дах: противозадирных, вязкостных, моющих, противоокислительных, противокоррозионных, противопенных и других присадок, а также перечисляются получившие широкое распространение на з-дах консистентные смазки и растворители, добавляемые к трансмиссионным маслам для разжижения последних. Указывается, что, в случае добавления к маслу нескольких присадок, необходимо учитывать возможность отрицательного влияния их друг на друга. А. Виппер

61537. **Оценка присадок, повышающих стабильность тяжелых топлив при хранении. Димпфл, Гудрич, Стейнер** (Evaluating additives for distillate fuel oil — sterage tests. Dimpfl L. H., Goodrich J. E., Stayner R. A.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 10, 1885—1891 (англ.)

Описаны 3 метода оценки качества тяжелых топлив: 1) метод определения содержания нерастворимых примесей в топливе путем его фильтрации через фильтр Гуча, 2) лабор. метод определения стабильности топлива при хранении путем выдерживания 500 *мл* топлива в течение месяца при 60° и последующей фильтрации его через фильтр Гуча, 3) эксплуатационный метод определения склонности топлива забивать фильтры отложениями при перекачке 450 *л* топлива в течение от двух недель и более (по 9 час. в день) при т-ре 60°. Показано соответствие между результатами, полученными при лабор. и эксплуатационном методах. В результате испытания различных присадок, добавленных к тяжелым топливам, установлено, что присадки отличаются друг от друга по эффективности действия, причем эффективность одной и той же присадки в значительной степени зависит от происхождения исходного топлива. При определении влияния присадок на стабильность топлива имеют значение также условия хранения последнего: хранится ли топливо в присутствии воды или вода отсутствует. А. Виппер

61538. **Исследование причин повышенных диэлектрических потерь товарных трансформаторных масел. Джуварлы Ч. М., Мухарская Л. А.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 5, 58—64

Проведено при т-рах 20 и 70° исследование диэлектрич. характеристик бакинских трансформаторных масел (из балаханской масляной и бузовнинской нефтей) в зависимости от технологич. режима выработки. Найдено, что повышенные диэлектрич. потери обусловлены содержанием в маслах проводящих включений, образующихся в маслах после сернокислотной очистки и последующей нейтр-ции (в основном Na-мыла нафтеновых к-т). Для улучшения диэлектрич. характеристик рекомендовано после доведения натровой пробы масел до 2 баллов промывкой подщелоченной водой дополнительно промывать их чистой водой. Помимо определения натровой пробы, являющейся критерием для отбраковки масел, предложено определять также тангенс угла диэлектрич. потерь (tgδ) при рабочей т-ре масла. Е. Калайтан

61539. **Устойчивость трансформаторных масел против окисления. Крёлен, Тат** (Bestandheid tegen oxydatie van transformatorolie. Kreulen D. J. W., Taat W. J.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 6, 77—80 (голл.)

61540. **Основные свойства консистентных смазок. Виндек** (Principales caractéristiques des graisses

industrielles. Windeck Jacques), Mach.-outil franç., 1955, **20**, № 100, 125, 127, 129 (франц.)

Приводится краткая характеристика основных свойств и сортов промышленных консистентных смазок (КС). Кальциевые КС устойчивы при длительной работе и в условиях повышенной влажности, но расслаиваются при т-ре > 55—60°. Добавка стабилизаторов позволяет приблизить рабочие т-ры к т-рам каплепадения (75—100°). КС, загущенные натровыми мылами в зависимости от содержания последних, имеют консистенцию от жидкой до очень густой, но изменяют ее при длительной работе, могут применяться при т-ре 200°, при кол-ве воды, превышающей 50% их объема, образуют эмульсии, вызывающие коррозию. Алюминиевые КС устойчивы к влиянию повышенных т-р (95°), имеют жидкую консистенцию, применяются для игольчатых подшипников. Литиевые КС являются универсальными, почти не меняют консистенцию в широком диапазоне т-р от тропич. до полярных, устойчивы к повышенной влажности, не поддаются окислению при высокой т-ре, могут быть использованы при т-ре близкой к т-ре каплепадения (175°). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 30121. В. Мазюкевич

61541. К вопросу об антикоррозионных смазках. Вексер П. З., Билик Н. П. Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 5, 12—15

Разработана рецептура предохранительной антикоррозионной смазки улучшенных качеств; минер. основа — низкозастывающее трансформаторное масло, загуститель — углеводородно-мыльный, комбинированный. Наряду с животными жирами и растительными маслами применялись синтетич. жирные к-ты. Лучшими смазками оказались: первая — церезиновая с 5% Li-мыла саломаса и 1% нафтената Al и вторая — церезиновая с 5% Li-мыла синтетич. жирных к-т и 0,05% полиизобутилена, со следующими свойствами соответственно: т-ра капл. 128 и 78°; пенетрация (при 25°) 284 и 285, то же (при —50°) 38 и 32; скалывающее усилие (в *г/см²*) 45,4 и 64,4; свободная щелочь 0,014 и 0,034%; кол. стабильность 8,8 и 3,4. Обе смазки выдерживали испытания на термич. стабильность и коррозию, но первая смазка уступала второй по адгезионным свойствам. Для улучшения последних наиболее эффективным оказался окисленный синтетич. церезин, добавляемый в кол-ве 0,5%. Общий вывод: углеводородно-мыльные смазки, содержащие окисленный синтетич. церезин, надежно защищают покрытую ими поверхность в широком температурном интервале, причем смазки, приготовленные на Li-мылах синтетич. жирных к-т, имеют преимущества перед смазками, содержащими Li-саломас. З. Векслер

61542. Оценка пригодности смазок для работы при сверхвысоких давлениях. Дополнительный доклад специального комитета Д-2 ASTM по нефтепродуктам и смазочным материалам. Ассефф, Левин, Спрейг (Measurement of extreme-pressure properties of lubricants. Supplementary report of special Committee of ASTM Committee D-2 on petroleum products and lubricants. Asseff P. A., Levin Harry, Sprague H. G., et al.), ASTM Bull., 1956, № 216, 25—28 (англ.)

Для выполнения решений комитета о включении метода Тимкена (Бюллетень ASTM, 1952, № 181, 43) в программу испытаний консистентных смазок (КС) сообщается о результатах испытаний 3-х образцов КС (с высоким, средним и низким значениями по Тимкену) и спец. эталонных масел (ЭМ), предназначенных для идентификации испытаний на машинах Тимкена. ЭМ марок A, B, C, D и E испытывались в 16 лабораториях. Масло A представляло собой базовое масло селективной очистки с вязкостью 16—18 *сст* при 98,9° (индекс вязкости 85—90), в котором растворено (в вес.%) 8 гексахлорэтана и 8 метилдихлорстеарата; образцы B, C, D и E готовились разбавлением A в 2, 4, 8 и 16 раз тем же базовым маслом. Результаты испытаний на машинах Тимкена, проработавших около года, показали средние предельные нагрузки в *кг*: A 35,0, B 29,3; C 19,4; D 12,4; E 8,9; на новых машинах Тимкена: A 37,6; B 36,6; E 10,0. Рекомендуется проверять работу машин Тимкена по ЭМ. К. Папок

61543. Охлаждающие жидкости для автомобильных двигателей. Говард, Брукс, Стритс (Automotive antifreezes. Howard Frank L., Brooks Donald B., Streets Ronald E. Nat. Bur. Standards Circ., 1956, № 576, 23 pp., ill.) (англ.)

В циркуляре (Бюро стандартов США) рассматриваются свойства охлаждающих жидкостей на основе спиртов, в том числе гликолей, а также соляных, нефтяных и других охлаждающих жидкостей. Приведены данные, характеризующие зависимость т-ры застывания охлаждающих жидкостей от их состава. Рассматривается влияние охлаждающих жидкостей на коррозию деталей системы охлаждения двигателей внутреннего сгорания. Указываются причины уменьшения эффективности ингибиторов коррозии, добавляемых в охлаждающие жидкости. Библ. 191 назв. А. Виппер

61544. Сроки смены гидравлической жидкости. Шарп (Why and when to drain hydraulic oil. Sharpe R. Q.), Appl. Hydraulics, 1956, **9**, № 8, 47—50 (англ.)

Обсуждается целесообразность периодич. смены гидравлич. жидкостей, причем указывается на неправильность смены жидкости в зависимости от величины ее кислотного числа. Отмечается необходимость тщательного анализа гидравлич. жидкости для решения вопроса о ее смене, в частности, определения уд. веса, вязкости, т-ры вспышки, кислотности, а также содержания воды и механич. примесей (осадка). А. Виппер

61545. Гидравлические жидкости для самолетов. Уорринг (Hydraulics for aircraft. Warring R. H.), Aeronautics, 1956, **35**, № 3, 48—51 (англ.)

Приводятся характеристики авиационных гидравлич. жидкостей, полученных на различных основах. Особое внимание уделяется синтетич. жидкостям, предназначенным для работы в температурном интервале от минус 72 — минус 42° до 200—290°, в частности, дисилоксановой, дисилоксановой с 15% сложного диэфира и жидкости на основе эфиров кремневой к-ты. Б. Энглин

61546. Применение водорастворимых смазочно-охлаждающих жидкостей при сверлении. Части I, II, III. Кобланк (Ein Beitrag für die Praxis über wasserlösliche Kühlmittelöle (Bohröle) I, II, III Teile. Kohblanck Günther), Fertigungstechnik, 1954, **4**, № 8, 363—365, № 9, 411—414; № 10, 450—452 (нем.)

61547. Определение кислорода методом сжигания в бомбе. Уитакер, Чакраворти, Гхош (Oxygen determination by combustion in bomb. Whitaker J. W., Chakravorty R. N., Ghosh A. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C)15, № 2, B72 — B77 (англ.)

Описан метод определения O в различных видах топлива, растительных и минер. маслах и органич. соединениях. Определение производится путем сжигания навески топлива в среде O в калориметрич. бомбе. Замеряется падение давления в бомбе после сжигания навески, обусловленное потреблением O на сжигание «свободного водорода» топлива и последующей конденсацией образовавшейся H_2O. Кол-во O в топливе высчитывается по разнице между заранее известным общим содержанием H и измеренным кол-вом «свободного водорода». Содержание C и общего H в испытуемом образце должно быть определено заранее. В расчет

необходимо вводить поправки на содержащиеся в топливе N, органич. S, карбонаты и пириты. Описана аппаратура, методики определения и расчета, эксперим. результаты анализа различных топлив и характеристика точности метода. Л. Пашковская

61548. **Новый метод определения надперекисей в бензине. Риппи** (A new way to analyze hyperperoxides in gasoline. Rippie Charles W.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 52, 215 (англ.)

Описывается методика анализа бензина на содержание надперекисей, усиливающих смолообразование и снижающих октановое число базовых бензинов. Пробу испытуемого бензина экстрагируют р-ром HCl, обрабатывают р-ром мышьяковистокислого Na, после чего титруют стандартным 0,05 н. р-ром йода (индикатор—крахмал). М. Энглин

61549. **Определение следов мышьяка в нефтепродуктах и катализаторах. Джей, Диксон** (How to determine arsenic traces in oil or catalyst. Jay Raymond R., Dickson Lester R.), Petrol. Process., 1954, 9, № 3, 374—376 (англ.)

61550. **Определение кислотного числа битумов. Бауман** (Het zuurgetal van asfaltbitumen. Bouwman J. P.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 30, 573—579 (гол.; рез. англ.)

Разработан метод определения кислотного числа (КЧ) битумов путем потенциометрич. титрования их р-ров. Рассматриваются кривые титрования различных типов, дается математич. метод определения точек перегиба этих кривых. Показано влияние окисления и продувки битумов на их КЧ. Сделана попытка выяснения причины отсутствия точек перегиба на кривых, полученных для остаточных битумов. К. Покровская

61551. **Испытание жидкостей, применяемых при обработке металлов, путем нарезки резьбы. Флемминг, Садхолз** (A tapping test for evaluating cutting fluids. Flemming C. D., Sudholz L. H.). Lubricat. Engng, 1956, 12, № 3, 199—203 (англ.)

Испытание производится на небольшом сверлильном станке. Измеряется максим. момент кручения (ММК) при нарезке в установленных условиях резьбы в отверстии. Для каждой жидкости производится нарезка 5 метчиками, по 6 дыр каждым; из полученного среднего значения ММК вычисляется эффективность (Э) жидкости как отношение ММК стандартной жидкости к испытуемой. Сходимость определений ~ 3%. Приводятся типичные результаты определения Э для разных масел, в том числе с присадками, и для эмульсий с разным разбавлением. Рассматриваются соотношение предлагаемого метода с эксплуатационной характеристикой и ограничения метода. А. Равикович

61552 К. **Иностранные спецификации на нефтепродукты.** Изд. 2-е, доп. **Николаев С. Г.,** ЦНИИТЭНефть, 1956, 106 стр., 4 р. 10 к.

61553 К. **Оператор установки по деасфальтизации гудрона жидким пропаном. Агаев Г. А.** (Гудрону мае пропанла асфалтсызлашдырма гургусунун оператору. Агаев Р. Ә. Бакы, Азәрнефтнәшр, 1957, 104 сәһ., шәкилли, 2 м. 35 гәп.) (азерб.)

61554 К. **Справочник химика-энергетика. В 3-х т. Т. 3. Масла и консистентные смазки. Иванов В. С., Фридман С. М.** М.— Л., Госэнергоиздат, 1957, 248 стр., илл., 10 р. 50 к.

61555 Д. **Физико-химическая характеристика нефтей и нефтяных газов Молотовского Прикамья и закономерности изменения их свойств. Пьянков Н. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Молотовск. ун-т, Молотов, 1957

61556 П. **Метод и аппаратура для конверсии углеводородов в движущемся слое контактного материала. Фанесток, Шамбо, Говард** (Method and apparatus for conducting moving contact material hydrocarbon conversion apparatus. Fahnestock Franc C., Shambaugh James P., Howard Jesse C.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2697685, 21.12.54

В процессе конверсии углеводородов в плотном движущемся слое гранулированного контактного материала (КМ), последний непрерывно циркулирует через зону р-ции (ЗР), в которой контактируется с жидким углеводородом, для его конверсии, и зону регенерации (ЗРГ) O_2-содержащим газом. КМ из ЗР и ЗРГ по трубопроводам поступает в сборники, расположенные ниже уровня земли, откуда газлифтом или парлифтом передается соответственно в ЗР и ЗРГ. Газлифтный газ вводится в нижнюю часть сборников. Давление в верхней части сборников, находящейся над уровнем земли, поддерживается приблизительно атмосферным путем выпуска части газа, просачивающегося со стороны ЗР и ЗРГ или газлифта. Высота сборников выбирается таким образом, чтобы основное кол-во газлифтного газа проходило не через слой КМ в атмосферу, а по газлифту. Равным образом высота и сечение трубопровода должны быть такими, чтобы потери газа или паров из ЗР и ЗРГ не были чрезмерными. Приведена схема. Н. Кельцев

61557 П. **Метод и аппаратура для каталитической конверсии. Эванс** (Method and apparatus for catalytic conversion. Evans Louis P.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. ФРГ 2717863, 13.09.55

Процесс конверсии углеводородов (напр., реформинга, лигроина или бензина) проводят с движущимся через две раздельные зоны гранулированным катализатором (К). В первой зоне (ЗК) в результате контакта углеводородов с К происходит конверсия сырья, сопровождающаяся выделением углеродистого осадка на поверхности К (кол-ве осадка < 6% от веса К), однако это науглероживание не снижает активности К ниже установленного уровня. Во второй зоне (ЗР) осадок удаляется с К сожжением в газе-окислителе. Согласно усовершенствованию часть К из ЗК поступает в отделение, где суспендируется в газе-носителе, куда поступает также и часть газа из ЗР. Смесь отработанного и регенерированного К, взвешенная в газе-носителе, проходит снизу вверх в сепаратор, расположенный выше ЗК и ЗР, выделяется из газового потока и поступает самотеком в ЗК и ЗР. Тем самым процесс конверсии постоянно проводится на однородном К, частично науглероженном. Н. Кельцев

61558 П. **Каталитический процесс. Ла-Порт** (Catalytic reaction process. La Porte Walter N.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2742408, 17.04.56

Газообразный реагент контактируют в реакторе в условиях р-ции с частицами катализатора (ЧК), покрытыми пленкой жидкости, при воздействии на содержимое реактора звуковых (или ультразвуковых) колебаний с частотой ≥ 1000 циклов в сек. (напр., при помощи магнитного вибратора, окружающего реактор). Воздействие колебаний значительно ускоряет проход реагентов через пленку жидкости к поверхности ЧК и удаление образовавшихся на ЧК продуктов р-ции, что ускоряет процесс и позволяет снизить т-ру и давление и этим уменьшить образование углистых отложений на ЧК. Вариант процесса: Недеструктивную гидрогенизацию углеводородного продукта (газойля каталитич. крекинга) проводят путем непрерывной перколяции продукта в жидкой фазе в присутствии H_2 через неподвижный слой ЧК, при соответствующих условиях (14—140 *ати*, 232—371°, скорости 0,1—10 объемов жидкости на 1 объем ЧК в час), ча-

стота колебаний $\geqslant$ 1000 в 1 сек. (ультразвуковая).
А. Равикович

61559 П. Гидроформинг. Кимберлин, Гладроу (Hydroforming process. Kemberlin Charles N., Jr, Gladrow Elroy M.) [Esso Research ang Engng Co.]. Пат. США 2734022, 7.02.56

Процесс гидроформинга нефтяных фракций при т-ре 450—510° и давл. 3,5—35 *атм* в присутствии газа, богатого H_2, и катализатора — окисла металла VI группы периодической системы (MoO_3) на Al_2O_3 или Zn-алюминате. Высокопористые сферич. частицы Al_2O_3 с размером пор > 50 А получают при смешении золя Al_2O_3 с *н*-бутиловым спиртом; азеотропную смесь его с водой затем отгоняют. Содержание MoO_3 в готовом катализаторе 5—20 (8—15)%; последний может содержать также стабилизирующие или промотирующие добавки — окислы Si, Ca, Cr, Zr, Ti, Zn или Co в кол-ве < 6 вес.%. Катализатор, имеющий поверхность 260 $м^2/г$ и объем пор 0,58 *мл/г*, позволяет работать с объемными скоростями в 1,5—3 раза большими, чем обычно, и дает небольшое кол-во углеродистых отложений.
В. Щекин

61560 П. Изомеризация парафиновых углеводородов при помощи молибденоокисного-глиноземного катализатора. Кларк, Кроминс (Isomerization of paraffin hydrocarbons with molybdenum oxide-alumina catalyst. Clark Alfred, Cromeans John S.) [Phillips Petroleum Co]. Пат. США 2742519, 17.04.56

Изомеризацию парафинов нормального строения с 5—7 атомами С в молекуле проводят при контактировании их с катализатором, состоящим из 5—30 вес.% предварительно восстановленного водородом MoO_3, 0—10 вес. % SiO_2, остальное Al_2O_3. Содержащийся SiO_2 не обладает каталитич. активностью, играет роль стабилизатора катализатора и служит для придания ему долговечности. Процесс ведут при 421—471°, давл. 31,5—49 *ат*, объемной часовой скорости 0,8—1,6 в присутствии 0,3—0,8 молей H_2 на 1 моль углеводорода. Изомеризацию C_5H_{12} проводят при 443—471° и часовой объемной скорости 1,1—1,6 изомеризацию C_6H_{14} — 427—460° и объемной скорости 0,8—1,4, а изомеризацию C_7H_{16} — 421—454° и объемной скорости 0,8—1,4. Для отвода тепла экзотермич. р-ции изомеризации в реакционную смесь можно вводить 1—5% циклич. алифатич. углеводорода, который дегидрируется с поглощением большого кол-ва тепла. Такой углеводород может, напр., вводиться с технич. *н*-C_6H_{14}, содержащим 20—25% метилциклопентана. Поэтому целесообразно подвергать изомеризации смесь *н*-C_5H_{12} с технич. C_6H_{14}. Способ обеспечивает высокий выход изопарафинов за 1 проход и снижает отложение кокса на катализаторе. Напр. *н*-C_5H_{12} пропускают над катализатором, состоящим из 7,5% предварительно восстановленного MoO_3, ~4,5% SiO_2, остальное Al_2O_3; при 443° под давл. 38,5 *ат*, часовой объемной скорости 1,25 и отношении Н : *н*-C_5H_{12} 0,58. Достигается конверсия на 46,2% и 90,5%-ный выход *изо*-C_5H_{12}. Э. Левина

61561 П. Способ производства синтез-газа. Риблетт (Process of making synthesis gas. Riblett Earl W.) [Texaco Development Corp.]. Пат. США 2701757, 8.02.55

Способ произ-ва синтез-газа, содержащего CO и H_2, состоит в раздельном предварительном нагревании углеводорода до т-ры > 425° и чистого кислорода до т-ры > 315°. Нагретые газы вводят прямо в реакционную зону (РЗ), не содержащую катализатора, поддерживая в ней т-ру порядка 1080—1520° за счет тепла р-ции и давл. 7—28 *ати*. Углеводород вводят в РЗ со скоростью ~ 1000 *л/л* объема в 1 час. Кислород вводят в кол-ве на 5—20 мол.% больше стехиометрич., необходимого для полного превращения углеводорода в CO. Время пребывания смеси в РЗ регулируют так, чтобы содержание исходного углеводорода в отходящих газах снижалось до 0,5—2 мол.% от начального кол-ва его. В этих условиях сводится к минимуму образование свободного С, а полученный газ состоит в основном из CO и H_2.
И. Шебло

61562 П. Способ получения низкокипящих углеводородов из тяжелых углеводородных остатков (Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstofföle aus schweren Kohlenwasserstoffrückständen) [Standard Oil Development Co]. Пат. ФРГ 939945, 8.03.56

Способ получения низкокипящих углеводородов из тяжелых углеводородных остатков (ТО) состоит в следующем: сырье, подогретое до 150—260°, проходит теплообменник и с т-рой 260—370° впрыскивается в камеру коксования (КК), где при т-ре 454—593° и давлении от атмосферного до 7 *ат* в контакте с псевдоожиженным слоем твердого теплоносителя, напр. кокса (К) с размером частиц 50—150 μ при времени пребывания от 10 до 60 сек. превращается на 88—90% в летучие продукты (ЛП) и на 10—12% в К. ЛП непрерывно отводятся из КК и в смеси с измельченным до 10—200 μ катализатором расщепления (активированная глина, глинозем и др.) проходят длинную (отношение диаметра к длине 1 : 12) горизонтальную реакционную камеру (РК) при т-ре 427—566° со скоростью 3—6 *м/сек* (время контакта 4—8 сек.), где расщепляются до бензина. Катализатор из РК через циклон поступает в регенератор, где происходит выжиг кокса, и далее возвращается в цикл. Скорость подачи ТО в КК зависит от т-ры. При 454—510° она составляет 80—663 *л/час* на 1 *т* К. Кажущаяся плотность слоя в КК 0,320—0,801 $т/м^3$. Расход катализатора в РК от 86 до 1427 *кг* на 100 *л* ТО, плотность суспензии в РК 0,032 до 0,240 $т/м^3$. Даны схема и описание процесса.
В. Самоварова

61563 П. Метод введения жидкого сырья в процессе коксования в псевдоожиженном слое. Уэрнер (Method of adding liquid feed to a fluidized coker. Woerner Rudolph C.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2733194, 31.01.56

При коксовании углеводородных фракций в псевдоожиженном слое предложено нагревать сырье в подогревателе до 510° и вводить в испаритель (куда для лучшего испарения подают водяной пар). Паровую часть выводят сверху испарителя и перегревают до т-ры коксования при очень малой продолжительности пребывания в перегревателе. Перегретые углеводородные пары вводят под распределительную решетку реактора, куда также подается флюидизирующий пар. Крупные коксовые частицы выводят из слоя по центральному стояку, в который подают пар на разрыхление. Продукты коксования выводят сверху реактора через циклоны. Из нижней части реактора часть коксовых частиц выводят в спец. трубопровод, где они проходят с большой скоростью вверх и вновь поступают в слой в верхней части реактора. В этот трубопровод впрыскивают тяжелый остаток из испарителя, который при контакте с горячими частицами кокса сразу испаряется. Отношение кол-ва коксовых частиц к кол-ву тяжелого остатка по весу, составляет 10 : 1—30 : 1. Подогретое жидкое сырье может впрыскиваться непосредственно в указанный трубопровод, минуя испаритель. Ю. Коган

61564 П. Производство углеводородных сульфонатов. Рослер (Manufacturing hydrocarbon sulfonates. Roessler Robert B.) [Bray Chemical Co.]. Пат. США 2739982, 27.03.56

Для получения сульфонатов щел. и щел.-зем. металлов и аммония, практически свободных от железа, нефтяное смазочное масло сульфируют олеумом. К полученному продукту добавляют небольшое кол-во

воды и жидкий углеводородный р-ритель (напр., бзл. толуол, ксилол, лигроиновую фракцию с высоким содержанием ароматич. углеводородов). Масляную фазу отделяют от кислого гудрона и нейтрализуют едким натром или аммиаком, после чего р-ритель удаляют перегонкой. Полученный сульфонато-масляный р-р для очистки от примесей Fe контактируют с 0,2—2% NaOH в присутствии низшего, насыщ. алифатич. спирта (напр., бутилового), при 52—88°. Образующееся нерастворимое соединение Fe удаляют. При необходимости превращения Fe^{2+} в Fe^{3+} смесь сульфоната и щелочи продувают воздухом. Полученные при очистке нерастворимые сульфонаты Fe разлагают HCl. Образующиеся сульфокислоты возвращают на очистку. Из очищ. р-ра выделяют масло и сульфонат щел. металла. При получении сульфоната щел.-зем. металла очищ. р-р контактируют с хлоридом щел.-зем. металла (напр., $CaCl_2$) в присутствии алкоголя, который препятствует образованию эмульсии. Полученную смесь сульфоната щел.-зем. металла и масла обезвоживают и фильтруют. Конечным продуктом является р-р сульфоната щел.-зем. металла в масле, не содержащий примесей Fe. Сульфонат Ca, полученный данным методом, представляет собой чистый вязкий продукт красного цвета с содержанием золы 5—6%. Щелочность эквивалента 2—6 *мг* KOH на 1 *г*. Цвет 1,5—2,5 по ASTM. Экстракция к-той дает водн. р-р, имеющий отрицательную пробу на Fe, Cu и другие тяжелые металлы, обычно присутствующие в нефтяных сульфонатах. С. Розеноер

61565 П. Процесс очистки углеродистого материала. Х о г (Process for refining carbonaceous material. H o o g H a n) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 508421, 21.12.54

Обессериваемые углеводородные масла пропускают в жидкой фазе через стационарный катализатор (К) в течение ⩾ 200 час. со скоростью 4,9—97,7 *л/мин/м²* поперечного сечения слоя К, при отношении высоты смол к эффективному диаметру ⩾ 5 : 1. Одновременно через К циркулирует, при 250—425° и давл. > 30 *атм*, обогащенный H_2 газ, со скоростью 50—250 *л* на 1 *кг* сырья. При работе > 200 час. без регенерации К, не наблюдается заметной деструктивной гидрогенизации сырья. А. Некрасов

61566 П. Гидрокаталитическое обессеривание нефтяных фракций. Д е н т о н (Hydro-catalytic desulfurization of petroleum oils. D e n t o n W i l l i a m I.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2737471, 6.03.56

Бензины, содержащие олефины и сернистые соединения, для обессеривания и одновременного улучшения октанового числа контактируют с Cr — Al-катализатором в присутствии H_2. Условия р-ции при гидроочистке разного типа сырья варьируются в следующих пределах: т-ра 510—593°, давл. 7—35 *ати*, объемная скорость подачи жидкого сырья 2—20 объем. на 1 объем катализатора в час, мол. отношение H_2 к сырью—2—10. Применяемый катализатор получен смешением р-ров алюмината Na и ацетата Cr, коагуляцией гидрозоля в гидрогель, сушкой и прокаливанием. Состав катализатора: Cr 15—30 мол.%, Al 70—85 мол.%. Частицы катализатора могут иметь сферич. форму. Указано, что при очистке крекинг-бензина в оптимальных условиях достигается снижение содержания S с 0,8 вес.% до 0,04 вес.%, при повышении октанового числа (по исследовательскому методу в чистом виде) с 76 до 80, с выходом очищ. бензина 94 об %. С. Розеноер

61567 П. Каталитическое обессеривание нефтяных фракций. С у и т с е р, Б р о н с о н II, М о р б е к (Catalytically sweetining of naphtha. S w w e t s e r S u m n e r B., B r o n s o n II S t a n l e y O., M o r b e c k R o b e r t C.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2740747, 3.04.56

Улучшенный процесс полного удаления меркаптанов из нефтяных фракций (НФ), соответствующих по т-ре кипения моторному топливу, состоит в следующем: НФ контактируют с катализатором (Со-молибдат на Al_2O_3, MoO_3 на Al_2O_3 или смесь Ni-и W-сульфида) при манометрич. давл. < 35 (10,5—15,8) *кГ/см²*, т-ре 204—371° (274–329°) и без добавления H_2. Из обработанной НФ удаляют H_2S (напр., слабым р-ром щелочи), затем НФ контактируют со щелочью ($d^{15,6}_{15,6}$ 1,06—1,12) в присутствии воздуха, после чего НФ выдерживает докторскую пробу. П р и м е р: легкая НФ западно-техасской нефти имела показатели: S 0,083%, содержание меркаптановой серы 41 *мг* в 100 *мл*, октановое число с 2 *мл* ТЭС 80,3. Каталитич. очистка НФ производилась с катализатором 10% MoO_3 на Al_2O_3 при 316°, 14 *кГ/см²* и объемной скорости 4 (в час.). Показатели НФ после каталитич. очистки соответственно: 0,022, 0,6, 83,9; докторская проба НФ была неудовлетворительной. После 3-мин. обработки 10% NaOH ($d^{15,6}_{15,6}$ 1,12) и воздухом в течение 1 часа докторская проба — удовлетворительна. А. Равикович

61568 П. Реагент для очистки углеводородов, состоящий из твердой едкой щелочи и фенола. Б р а у н и н г (Solid caustic alkali and phenol reagent for treatment of hydrocarbons. B r o w n i n g L e w i s M., Jr) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2742402, 17.04.56

Реагент для очистки нефтяных фракций от меркаптанов готовят следующим образом. В колонну, заполненную несмешивающейся с водой жидкостью, напр. лигроином, снизу подают горячие пары того же продукта для доведения содержимого колонны до т-ры кипения. Сверху на поверхность жидкости вводят мелкие капли водн. р-ра, содержащего 20—70% едкой щелочи, напр. NaOH, и 0,02—0,135 вес. ч. алкилфенола на 1 вес. ч. едкой щелочи. По мере прохождения образовавшейся суспензии пузырьков водн. р-ра через столб жидкости в колонне практически вся вода испаряется, частицы твердой смеси выпускаются из колонны ниже места ввода горячих паров и поступают в охлаждающую зону, заполненную той же жидкостью. После охлаждения суспензии, отделяют взвесь и вводят ее в меркаптансодержащий продукт, от которого отделяют по окончании очистки. Процесс очистки можно вести периодическим или непрерывным способом, применяя перемешивание при обычной т-ре, принятой для жидкостной экстракции меркаптанов из нефтепродуктов и беря приблизительно 200% реагента от требующегося по теории. Э. Левина

61569 П. Стабилизация нефтепродуктов после обессеривания (Procédé et stabilisation des produits pétroliers après un traitement de sweetening) [Com. Francaise de Raffinage]. Франц. пат. 1109982, 3.02.56

Для стабилизации и обесцвечивания нефтепродуктов (НП), подвергавшихся обессериванию путем окисления воздухом меркаптанов в присутствии внутрикомплексных соединений, НП подвергают кислотной обработке, обеспечивающей разложение избытка компонентов, присутствующих в НП либо в активной форме, как катализатор, либо в неактивной. Кислотную обработку можно проводить контактированием обессеренного НП с водн. р-ром к-ты или кислой соли, или соли, имеющей в р-ре кислую р-цию. Для обработки может также применяться кислый реагент в твердом состоянии, в частности при фильтровании НП через фильтр, на который помещен НП один или в смеси с неактивным материалом или нейтр. солью. Предусмотрено извлечение металла, входящего в состав внутрикомплексного соединения, примененного в качестве катализа-

тора окисления для обессеривания НП и остающегося в НП после обессеривания. Получаемые НП отличаются стабильностью. Пример: к бензину термич. крекинга, содержащему 0,005% меркаптановой серы, добавлено 7 *г/м*³ диспергированного дисалицилаль-пропилен-диимино-кобальта и 7 *г/м*³ PbO в р-ре 70 *мл* крезола. Обессеренный после 20 час. стояния бензин был окрашен и постепенно мутнел. Его промывали р-ром 0,5%-ной H_2SO_4 (1/3 объема), после чего бензин не содержал даже следов металлич. соли и оставался стабильным при хранении. Г. Марголина

61570 П. Способ использования отработанного щелочного раствора после очистки минеральных масел. Сато (鑛油類の精製中に生ずる曹達廢液の完全なる利用法. 佐藤恒男), [三菱石油株式會社Мицубиси сэкию кабусики кайся]. Японск. пат. 5090, 14.08.54

800 *г* отработанного щел. р-ра концентрируют до 400 *г* и выдерживают 3 часа при 0°. Отделяется 115 *г* маслянистого продукта (МП), содержащего в основном нафтеновую к-ту. МП смешивают с 20 *г* воды и 65 *г* минер. масла и выдерживают при 0°. Получают продукт, который в смеси с минер. маслом может быть использован в качестве ингибитора коррозии, а также закалочного масла. Остаток (285 *г*) после выделения МП омыляют 100 *г* жирных к-т и смешивают с 20 *г* кислой глины. Получают 150 *г* технич. мыла. Э. Тукачинская

61571 П. Отделение нафтеновых кислот от других компонентов нефти. Хецел (Recovery of naphthenic acids from other petroleum constituents. Hetzel Stanford J.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2742497, 17.04.56

Нафтеновые к-ты любой нефтяной фракции, выделенные из нефти любым способом, очищают от фенолов контактированием в присутствии р-рителя (напр., изооктана) с галоидоангидридом фосфорной или тиофосфорной к-ты, в частности с хлорокисью фосфора при 50—150°, после чего отгоняют в вакууме от продуктов взаимодействия фенолов с фосфорсодержащим реагентом. Нафтеновые к-ты с числом омыления < 200, очищенные таким способом, переводят омылением в высококачественные эмульгаторы для эмульсионной полимеризации бутадиена. Сравнительный опыт по применению калийных мыл нафтеновых к-т, очищенных описанным способом и не подвергнутых очистке в эмульсионной бутадиен-стирольной полимеризации при 5°, показал, что в первом случае для 60%-ной конверсии в твердый полимер требуется 9 час. а во втором случае—16. Э. Левина

61572 П. Процесс депарафинизации при помощи метилэтилкетона. Покорный, Спир (Methylethyl ketone dewaxing process. Pokorny Oldrich S., Speer George A.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2740746, 3.04.56

Депарафинизация минер. масла производится разбавлением его смешанным р-рителем, состоящим из (об. %) метилэтилкетона (I) (по разности), диэтилкетона (II) 60—75 и бензола и (или) толуола 25—50, считая на I, и последующим охлаждением полученного р-ра до т-ры выпадения парафина, удалением последнего и выделением депарафинированного масла из фильтрата. Пример р-рителя (в %): I 23,8, II 60, бензол 5,1, толуол 5,1. Прибавление к р-рителю II значительно уменьшает вредное действие примеси воды на понижение растворимости масла, повышает скорости фильтрации и дает парафин с меньшим содержанием масла и масло с более низкой т-рой застывания. А. Равикович

61573 П. Способ, позволяющий варьировать отношение количеств бутана и пропана на установке для разгонки газов. Шмит, Бланшар (Procédé permettant, dans une unité de fractionnement de gaz de pétrole, de faire varier le rapport des productions de butane et de propane. Schmit J., Blanchard G.) [Esso Standard Soc. An. Française]. Франц. пат. 1113196, 26.03.56

Богатые нефтяные газы, содержащие неконденсированный бензин, углеводороды C_4, C_3, C_2, CH_4 и другие газы, поступают в адсорбционную систему, где адсорбируется весь бензин, почти весь C_4H_{10} и значительная часть C_3H_8. Конденсированный в жидкость продукт фракционировкой разделяют на колонках и желаемое кол-во жидкого C_4H_{10} переводят в верхнюю часть системы, откуда он в парообразном виде поступает вместе с сухими газами из верха колонок для обогрева. Эта операция способствует адсорбции C_3H_8 вследствие повышения конц-ии адсорбента и понижения т-ры от испарения C_4H_{10}. Установка включает по меньшей мере одну систему для адсорбции, регенерации, фракционную колонку и линию передачи жидкого C_4H_{10}. Е. Покровская

61574 П. Печь для неполного сжигания углеводородов (Four pour la combustion partielle d'hydrocarbures) [Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly (Soc. An)]. Франц. пат. 1101920, 12.10.55 [Chaleur et ind., 1956, **37**, № 374, d130 (франц.)]

Печь предназначается для получения C_2H_2 путем неполного сжигания углеводородов с последующим быстрым охлаждением продуктов горения; получаемая газовая смесь богата C_2H_2. Печь отличается следующими особенностями: она полностью металлич., что избавляет от применения огнеупоров, распыляющихся в момент резкого охлаждения; камеры, через которые последовательно проходят продукты горения, имеют кольцевую форму, что обеспечивает равномерное распределение газовой смеси и предупреждает местные перегревы; автоматич. система очистки камеры сжигания (КС) предупреждает образование отложений и обеспечивает непрерывность процесса. В смесительную камеру печи, имеющую кольцевую форму, углеводород и O_2 поступают тонкими струями и встречаются под очень острым углом, затем смесь сжигают в КС за счет O_2. Выходящие из КС продукты горения охлаждают струями воды. Внешние стенки всех камер охлаждаются циркулирующей водой. Г. Марголина

61575 П. Топливо для двигателей с воспламенением от искры и антидетонационная добавка к нему. Педерсен (Treibstoff für Verbrennungskraftmaschinen mit Fremdzündung und Antiklopfmittelmischung. Pedersen Charles John) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 935467, 17.11.55

Для улучшения детонационной стойкости бензинов предлагается добавлять к ним 0,01—1 (0,05—0,3) вес. % дициклопентадиенила железа (ДЦПЖ), не обладающего отрицательными свойствами, характерными для $Fe(CO)_5$ и значительно менее ядовитого, чем последний и особенно $Pb(C_2H_5)_4$. ДЦПЖ можно добавлять самостоятельно или совместно с $Pb(C_2H_5)_4$, последний в кол-ве 0,06—0,3 (0,03—0,3) вес. %; кол-во прибавляемых выносителей составляет 1—5 (1—2) от теоретич. кол-ва, рассчитанного на $Pb(C_2H_5)_4$. В этом случае детонационные характеристики бензина улучшаются дополнительно. Б. Энглин

61576 П. Способ получения углеводородов и кислородсодержащих органических соединений каталитическим гидрированием окиси углерода (Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch katalytische Kohlenoxydrierung) [Metall. Ges. A.-G.]. Пат. ФРГ 910050, 26.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 36, 8492 (нем.)]

Способ получения детонационностойкого бензина (а также спиртов, смазочных масел и т. п) и низкокипящих углеводородов с высоким содержанием олефинов

гидрированием CO в две ступени: над Fe-катализатором под давл. (5—30, лучше 10—20 *ати*), приводящий к образованию значительных кол-в воды (А), а затем над Co-катализатором при нормальном или очень небольшом (<0,2 *ати*) давлении (Б). В А превращение может производиться с рециркуляцией и в Б—в несколько ступеней. После гидрирования в А реакционные продукты и CO_2 могут частично или полностью удаляться. В А применяют богатые CO газы (водяной газ, газ коксования под давлением); в Б можно использовать абгаз синтеза или конвертированный абгаз. Если абгаз синтеза должен применяться в качестве городского газа, то целесообразно проводить работу в Б под таким давлением, чтобы абгаз после отделения реакционных продуктов (охлаждением, абсорбцией или промывкой) имел давл. 60—200 *мм* вод. ст.
В. Щекин

61577 П. Полимеризация олефинов. Больбро (Polymerisation of olefins. Bohlbro Hans) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2728805, 27.12.55

Для полимеризации газообразных олефинов с целью получения полимеров типа бензина олефины пропускают через слой катализатора, состоящего из диоксифторборной к-ты, абсорбированной на твердом гранулированном носителе. В процессе полимеризации для поддержания активности катализатора в слой периодич. добавляется диоксифторборная к-та. Б. Киселев

61578 П. Регулирование каталитических экзотермических реакций между газами. Кит (Controlling catalytic exothermic reactions of gasiform reactionts. Keith Percival C.) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Канд. пат. 515748, 16.08.55

Предложен способ проведения экзотермич. каталитич. процесса синтеза углеводородов из CO и H_2 (или подобных ему процессов) путем контактирования исходных газов с частицами катализатора (ЧК) при определенной т-ре в зоне р-ции (ЗР). Контакт поддерживается в течение времени, необходимого для частичной конверсии газов в продукты р-ции, при этом выходящий из ЗР поток продуктов, содержащий неизрасходованные газы и увлеченные ЧК, находится в состоянии экзотермич. каталитич. активности, приводящей к перегреву этого потока. Способ отличается быстрым подавлением указанной экзотермич. активности путем введения потока непосредственно в псевдоожиженный слой ЧК, находящийся в соприкосновении с охлаждающей поверхностью и имеющий т-ру, значительно ниже т-ры в ЗР; скорость потока регулируется так, чтобы происходило быстрое охлаждение его. Кол-во ЧК, выводимых из указанного охлаждающего слоя и возвращаемых в ЗР, соответствует кол-ву ЧК, увлекаемых потоком продуктов р-ции и непрореагировавших газов из ЗР. В. Кельцев

61579 П. Способ стабилизации крекинг-газойля. Зиберт, Таубе (Verfahren zum Stabilisieren von Krackgasölen. Siebert Max, Taube Herbert) [Mobil Oil A.-G. in Deutschland]. Пат. ФРГ 943184, 17.05.56

Во избежание изменения цвета, коррозии, склонямости к осадко- и коксообразованию крекинг-газойль (КГ) стабилизируют путем обработки щелочью, активированным углем (АУ) и O_2, воздухом или аналогичным окислителем. Для этого КГ пропускают через башню, наполненную АУ, пропитанным щелочью; предварительно или одновременно КГ обрабатывают одним из указанных окислителей. Пример. Через вертикальную 18-*мм* трубку, наполненную 70 *г* АУ, пропитанного 35 *г* 15%-ной NaOH, пропускают КГ со скоростью 1 *л/час* при скорости подачи воздуха 2 пузырька в 1 сек.; высота слоя АУ 850 *мм*. Всего пропускают 275 *л* КГ, что соответствует 3300 *т* КГ на 1 *т* АУ. Очищ. КГ отличается хорошими качествами.
М. Энглин

61580 П. Способ регенерации трансформаторного масла. Ота (電氣絶緣油の精製法. 太田安一), [油科學工業株式會社, Ю-кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4429, 19.07.54

2 *кг* отработанного трансформаторного масла трижды обрабатывают 98%-ной H_2SO_4 в кол-ве 3% при 70°, удаляя шлам после каждой обработки. Масло промывают 500 *мл* воды, обрабатывают 100 *мл* 20%-ного NaOH и снова удаляют шлам. Затем масло пропускают через катионо- и анионообменную смолы и обрабатывают 3 вес. % активированной глины. Получают масло с кислотным числом 0,01 и уд. сопротивлением $5 \cdot 10^{14}$ *ом-см*. Э. Тукачинская

61581 П. Способ регенерации трансформаторного масла. Инада (變圧器油等の洗浄方法. 稲田虎彦). Японск. пат. 838, 18.02.54

Смесь отработанного трансформаторного масла с водой подвергают действию ультразвуковых волн, а затем тока высокой частоты. Э. Тукачинская

61582 П. Стабилизированные минеральные масла и метод их получения. Бинович, Дюпа (Stabilized mineral oils and method of preparation. Binovic Kurt, Dupas Robert) [Esso Standard Soc. An. Francaise]. Пат. США 2725345, 29.11.55

Композиции минер. масел, отличающиеся высокой стойкостью к окислению, содержащие в качестве основы фракцию минер. масла с небольшой вязкостью типа трансформаторного масла (~35 *сст* при 20°), к которой в качестве антиокислителя добавлено 0,01—1,0 об. % (лучше 0,1—1,0) деасфальтированного пропаном высоковязкого остатка, полученного после обычной вакуумной разгонки сырой нефти. Наибольший эффект достигается при предварительной обработке деасфальтированного остатка селективными р-рителями — фенолом (800 об. %, причем используется рафинат) или тетрагидрофуриловым спиртом (100 об. %, причем используется экстракт). Приведены данные, характеризующие окислительную стабильность трансформаторного масла после добавления к нему 0,1 об. % остатка, обработанного фенолом, или 0,4 об. % тетрагидрофурфурилового экстракта. Кислотные числа масла с этими присадками после окисления в лабор. условиях (72—192 час.) в 1,5—2 раза ниже, чем у окисленного в тех же условиях масла без присадок. Е. Калайтан

61583 П. Смазочный материал. Даунинг, Беннинг, Джонсон (Lubrication. Downing Frederick B., Benning Anthony F., Johnson Frank W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 519191, 06.12.55

Смазочный материал для подшипников, представляющий в основном нефтяное смазочное масло, содержащее в качестве антикоррозионных добавок органич. эфиры фосфористой к-ты, как трилоролфосфит (лорол—смесь алифатич. сп. гидрированного кокосового масла), триариловые эфиры фосфористой к-ты, напр., трифенилфосфит. Добавление триарилфосфита к смазочному маслу, обычно корродирующему подшипники из Cd-Ag-сплава, значительно снижает его агрессивность. При добавлении незначительного кол-ва трифенилфосфита к моторному маслу с индексом вязкости ≥75 масло утрачивает свои обычные коррозионные свойства. Е. Калайтан

61584 П. Улучшенный способ получения парафлоу. Гребер (Verbessertes Herstellungsverfahren für Paraflow. Greber Wilhelm). Пат. ГДР 9348, 21.03.55

Улучшение способа, обеспечивающее низкую зольность продукта и низкое содержание в нем Cl, состоит

в том, что для уменьшения образования полимеризатов, мешающих процессу, сразу же по окончании р-ции Фриделя—Крафтса к продукту конденсации добавляют углеродсодержащие остатки от полукоксования, коксования, газификации или сжигания, предпочтительно пылевидные остатки от газификации (ОГ) из генератора Винклера: Пример: 150 *кг* нафталина растворяют в 800 *л* хлористого этилена и в р-р вводится 70 *кг* $AlCl_3$. Затем в течение часа непрерывно добавляют 1000 *л* хлорированного парафина, после чего добавляется 300 *кг* ОГ. Смесь перемешивается и очищается обычным способом. Получаемый парафлоу имеет зольность < 10 *мг* на 100 *г* продукта и содержит < 0,05% Cl. Б. Энглин

61585 П. Металлические соли продуктов реакции сульфида фосфора со смоляным остатком от перегонки масла в качестве присадок к смазочным маслам. Хук, Бигл (Tall oil pitch-phosphorus sulfide reaction product and metallic salts as dispersants for lubricating oils. Hook Edwin O., Beegle Lindley C.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2731415, 17.01.56

Рекомендуется добавление к смазочным маслам в качестве детергентной присадки, в кол-ве 0,8—8 вес. % нейтрализованного окислами или гидратами окиси металлов (напр., BaO, ZnO и др.) продукта р-ции между сульфидами фосфора (преимущественно P_4S_3) и одним из следующих продуктов: очищ. смоляной остаток от перегонки таллового масла (СТМ), частично или полностью омыленная СТМ. В р-цию с сульфидами фосфора вводят также смесь указанных продуктов с эфирами ненасыщ. жирных к-т и высших жирных спиртов с числом атомов C ⩾ 14 (цетилолеатом, октадециллинолеатом), которые могут быть частично или полностью омылены. Р-цию проводят при 100—140° при пропускании через реакционную смесь О-содержащего газа. Пример: 180 *г* СТМ смешивают с 20 *г* бутилового спирта и 18 *г* NaOH, растворенных в 50 *г* воды. Смесь нагревают на паровой бане ~ 1 часа и после добавления 31,5 *г* $ZnCl_2$, растворенных в 30 *мл* воды, еще полчаса. Воду и бутиловый спирт удаляют затем под вакуумом и добавляют 15 *г* P_4S_3. Реакционную смесь нагревают до 110° и пропускают через нее воздух с такой скоростью, чтобы т-ра р-ции поддерживалась 120—130°. Через 1,5 часа экзотермич. р-ция прекращается, продувку воздухом продолжают еще 1 час, поддерживая т-ру реакционной смеси 120° с помощью наружного подогрева. Продукт р-ции разбавляют 400 *г* масла и обрабатывают 30 *г* окиси бария и 15 *г* метилового спирта. После получасового нагревания с обратным холодильником для удаления свободного H_2S продукт упаривают под вакуумом на паровой бане и фильтруют. А. Равикович

61586 П. Депрессорная присадка для углеводородных парафинистых масел. Сакураи, Коикэ (含蠟炭化水素の凝固點降下劑. 櫻井[illegible]三郎，小池[illegible]牛) [日本油脂株式會社. Нихон юси кабусики кайся]. Японск. пат. 5232, 21.08.54.

Al-мыло применяется в сочетании со следующими соединениями: 1) первичным или вторичным насыщ. алкиламином с прямой цепочкой или его солями жирных к-т; 2) мылом металла II группы периодической системы и насыщ. жирной к-ты нормального строения; 3) и (или) многоатомным спиртом, частично этерифицированным жирной к-той нормального строения. Э. Тукачинская

61587 П. Эмульгаторы при получении водно-масляных эмульсий. Митчелл, Тейт, Гилберг, Дейвид (Emulgator zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen. Mitchell Reginald, Tait Harold Cecil, Gilbert Cedric Lansdale, David Werner) [«Shell» Refining & Marketing Co. Ltd]. Пат. ФРГ 939280, 16.02.56

Предлагаются эмульгаторы для получения водно-масляных эмульсий, состоящие из смеси растворимых в масле аммонийных или щел. солей сульфонафтеновых к-т в основном или по крайней мере на 20—50% растворимых в петр. эфире и одной или нескольких солей соединений, содержащих ⩾ 7 атомов C, общей ф-лы RSO_3H или $RXSO_3H$, где R — алкильная группа или замещ. алкильная группа, X — кислород или карбоциклич. группа, с которой SO_3H-группа связана непосредственно или через боковую углеводородную цепь. В состав смеси желательно включение в-в типа нафтеновых к-т, таллового масла, жирных к-т или их аммонийных, а также щел. солей. Одним из компонентов может быть растворимая в воде соль алкилсерной к-ты, имеющей вторичную алкильную группу. Готовый эмульгатор представляет собой р-р описанной смеси в метилциклогексаноле, крезоле или этиленгликоле, т. е. в р-рителях, обладающих одновременно гидрофильными и гидрафобными свойствами. Н. Щеголев

61588 П. Органополисилоксановые композиции (Organopolysiloxane compositions) [Dow Corning Ltd]. Англ. пат. 719437, 1.12.54

Малогорючая композиция, пригодная в качестве смазки, представляет собой смесь из совмещаемых 30—60% галоидированных алифатич. углеводородов, 0—15% ди-(2-этилгексил)-себацината, 25—70 вес. % жидких органополисилоксанов. Композиция может содержать ингибиторы окисления, стабилизаторы вязкости, ингибиторы коррозии и в-ва, улучшающие смазывающие свойства. Композиция может быть загущена стеаратом лития, сажей или двуокисью кремния. Галоидированные алифатич. углеводороды имеют т-ру кипения не менее 150° при атмосферном давлении и соответствуют эмпирич. ф-ле $C_aH_bX_cF_d$, где a—4 или 5, b — 0 или 1, c — целое число от 4 до 7, d — целое число от 2 до 6 включительно, b + c + d = минимум 8 и максимум 2a + 2, X — Cl или Br. Жидкие органополисилоксаны состоят из повторяющихся звеньев общей ф-лы RR′SiO, где R и R′ — одинаковые или различные группы (CH_3-, ClC_6H_4-, $Cl_2C_6H_3$-, C_6H_5-), не менее 80% органич. радикалов в полимере составляет CH_3. Полисилоксан имеет среднюю степень замещения у кремния органич. радикалами в пределах 1,9—2,3. Напр., композиция состоит из диметилполисилоксана, имеющего конечные триметилсилоксигруппы, диметилфенилметилполисилоксана с конечными триметилсилоксигруппами, смеси изомеров эмпирич. ф-лы $C_5Cl_6F_2$ и $C_5Cl_5F_4$ или диметилполисилоксана с конечными триметилсилоксигруппами, ди-(2-этилгексил)-себацината и $C_4Cl_6F_4$. Б. Киселев

61589 П. Немыльные консистентные смазки. Семенов (Graisse sans savon. Semenov Saul D.) [Standard Oil Development Co]. Франц. пат. 1050373, 7.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3538 (нем.)]

Консистентные смазки, не содержащие золообразующих мыл и состоящие в основном из нафтенистого или парафинистого смазочного масла (1—175 *сст* при 90°), к которому в качестве загустителя добавлено предпочтительно 3—25 вес. % полиэтиленовой смолы с мол. в. 5000—50 000 (лучше 6000—20 000) по Штаудингеру. Напр. смешивают нафтеновый масляный дистиллат (вязкость 9 *сст* при 99°, т. заст. —17°) с 10 вес. % полиэтиленовой смолы с мол. в. 7000, нагревают смесь при перемешивании до ~ 126° и охлаждают при продолжающемся перемешивании до ~ 20°. А. Бугоркова

61590 П. Магний-литий-натриевая консистентная смазка. Форстер (Magnesium-lithium-sodium

grease composition. Forster Eric O.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2733209, 31.01.56

Консистентная смазка, состоящая из минер. смазочного масла с вязкостью 2—220 *ccm* при 99° и 5—30 (10—25) вес. % смеси Mg-, Li- и Na-мыл высокомолекулярных жирных к-т, в молярном соотношении от 5 : 1 : 1 до 1 : 5 : 5 (лучше 2 : 1 : 1) соответственно. Процесс изготовления смазки заключается в получении Mg-мыла в минер. масле, затем Li- и Na-мыл, нагревании всей смеси до 150°, добавлении оставшегося минер. масла и охлаждении смеси. Приведены различные рецептуры смазок. О. Сладкова

61591 П. Консистентные смазки с высоким сопротивлением сдвигу. Барнетт, Перйир, Ашберн (Shear resistant greases. Barnett Robert S., Puryear Oney P., Ashburn Harvey V.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 513808, 14.06.55

В состав смазки входит как смазочное масло полиорганосилоксан с высокой т-рой кипения, напр. диметилсилоксановый полимер или этот полимер с примесью небольшого кол-ва минер. масла, и как загуститель (З) металлич. мыло, полученное из жирной оксикислоты или из глицерида жирной оксикислоты, напр., Li-мыло из гидрированного касторового масла (ГКМ). Как З может также применяться смесь указанного мыла и меньшего кол-ва металлич. мыла насыщ. жирной к-ты, напр. смесь Li-мыла ГКМ и Li-стеарата или Li-мыло, полученное омылением 75 вес. % ГКМ и 25 вес % стеариновой к-ты. А. Равикович

61592 П. Способ получения водо- и термостойких консистентных смазок на основе смазочных, преимущественно минеральных масел (Verfahren zur Herstellung wesser- und temperaturbeständiger Schmierfette auf Schmieröl- vorzugsweise Mineralölgrundlage) (Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 936469, 15.12.55

Способ получения водо- и термостойких консистентных смазок из минер. масел состоит в том, что в последних диспергируют от 5 до 30 вес. % (преимущественно от 10 до 20 вес. %) смеси кальцевого мыла высокомолекулярной жирной к-ты с мылом Ba, Sr или Mg. После добавления мыл смесь нагревают выше 177° и полученную консистентную смазку охлаждают. Мол. отношение Ca-мыла к мылам Ba, Sr или Mg должно быть в пределах 1 : 1/8 до 8 (преимущественно между 1 : 1/2 до 2). Пример: состав смазки (в вес. %): гидрированной ворвани (число омыления 195) 17,00; $Ca(OH)_2$ 0,88; $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 5,63; дистиллатного минер. масла с вязкостью 96 *ccm* при 98,9° 76,49. Приготовление: ворвань и 1/3 ч. масла смешивают при нагревании, добавляют взвесь $Ca(OH)_2$ в масле, затем после прекращения отгонки (при 98,9°) паров воды добавляют сухой гидрат Ba. При этом т-ра поднимается до 116—121°. После прибавления остатка минер. масла поднимают т-ру до 149° и смесь оставляют охлаждаться без размешивания. И. Шебло

61593 П. Улучшенный способ обработки масляных эмульсий. Стензел (Mejoras en el tratamiento continuo de emulsiones de aceite. Stenzel Richard W.) [Petrolite Corp. Ltd]. Мекс. пат. 55181, 14.03.55

Обрабатываемую эмульсию пропускают через электрич. поле высокого напряжения, ограниченное электродами. Это приводит к повышению дисперсности эмульсии. И. Гонсалес

См. также: Общие вопросы 60038, 60413, 61595. Анализ нефти и нефтепродуктов 60832, 60938, 60939. Битумы 60412, 62640. Коррозия оборудования нефтяной пром-сти 62622, 62646, 62647, 62650, 62655.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

61594. Синтетические процессы. I. Алкилирование. Данкан, Хорн (Synthesis processes. I. Alkylation. Duncan B. C., Horn M.), Petrol. World and Oil, 1954, **51**, № 39, 48, 53 (англ.) См. РЖХим, 1956, 75921.

61595. Развитие нефтехимической промышленности в Европе. Мулен (Le développement de la petrochimie en Europe. Moulin Maurice), Vie et productivité, 1956, **3**, № 8, 31—33, 35 (франц.)

Данные о развитии нефтехимич. пром-сти в США за 1925—1955 гг. и о капиталовложениях в различных областях этой пром-сти на 1-е января 1955 г. в ФРГ, Бельгии, Голландии, Великобритании и Франции, в частности в пром-сти синтетич. каучука, пластич. масс, искусств. волокна, детергентов, сажи, синтетич. NH_3, реализация которых рассчитана на конец 1957 г. Я. Кантор

61596. Промышленная органическая химия [в 1953 г.]. Эпоксисоединения. Ода (エポオキシ化合物.小田良平), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 1, 22—27 (японск.)

Обзор р-ций получения эпоксисоединений и полиэпоксисоединений; р-ций конденсации диэпоксисоединений с амидами дикарбоновых к-т; получения эпоксидных смол. В. Каратаев

61597. Процессы производства этилена. Вулкок (Woolcock J. W.) В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 5. М. Гостоптехиздат, 1956, 14—20

Обзор методов получения C_2H_4 (I) из C_2H_6, C_3H_8, газообразных и жидких углеводородов, нефти, при разделении коксового газа, в процессе крекинга с паром и др. Дано краткое экономич. сравнение методов получения I, масштабы произ-ва I в Англии на 1957 г., указаны области применения I. Ю. Голынец

61598. Соединения фтора, применяемые в промышленности. I, II. Эдуардс (Industrial fluorine compounds. I, II. Edwards A. J.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 33, 617—624; № 34, 633—639 (англ.)

Обзор свойств, методов промышленного получения и применения HF, FSO_3H, SiF_4, фторфосфорных к-т, BF_3, F_2, ClF_3, SF_6, хлорфторуглеродов, фторуглеродов, фторсодержащих полимеров и смазочных масел, производных фторуглеродов (к-т, аминов, эфиров) и использования фторсодержащих в-в в нефтяной пром-сти. Б. Дяткин

61599. Выделение *н*-пропанола из его водного раствора при помощи адсорбционной колонки, заполненной активным углем. Утида, Огино (活性充炭填吸着塔によるn-プロパノール水溶液よりn-プロパノールの分離. 内田熙, 荻野義定), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 1, 1—3 (японск.)

Теоретические исследования (J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, № 11, 2836—2848; J. Phys. Chem., 1952, **56**, 148—152; Ind. Eng. Chem., 1952, **44**, 1698—1703) по выделению растворимых в-в из их водн. р-ров проверены на данных по выделению $н\text{-}C_3H_7OH$ при помощи колонки, заполненной продажным активным углем. Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 2, 673. Katsuya Inouye.

61600. Получение акриловой кислоты. Судзуки, Уно (アクリ酸の製造法について.鈴木重成.与野寛二), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 11, 869—870 (японск.)

Этилакрилат прибавляли по каплям к гранулированному силикагелю, находящемуся в кварцевой трубке, нагретой до 500—700°, и изучали зависимость выхода акриловой к-ты (I) от продолжительности кон-

такта. Максим. выход (~ 80%) при контакте ~ 10—15 сек (550°). При более высокой т-ре максим. выход I (время контакта ~ 3—8 сек). Исследован синтез I из C_2H_2, H_2O и HCl в ацетоне в присутствии $Ni(CO)_4$ (J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1952, **55**, 120—121). Максим. выход (~ 88%) получают при р-ции 1 моля C_2H_2, 1 моля HCl и 4 молей воды в 60-%ном ацетоне.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 6825. K. I.

61601. Производство метилметакрилата. Амброс (Výroba methylesteru kyseliny methakrylové. Ambros Dušan), Chem. prúmysl., 1956, **6**, № 10, 420—423 (чешск.; рез. русск., англ.)

Изучалось влияние некоторых факторов на превращение метакриламида (I) в метилметакрилат (II). Приведено оптимальное соотношение компонентов р-ции: 1,7 моля H_2SO_4, 1 моль $CH_3C(CN)(OH)CH_3$ (III) и 0,2% (по отношению к III) гидрохинона (в качестве ингибитора полимеризации в начальной стадии р-ции). После 90%-ного превращения I добавляли 4 моля воды и 1,65 моля CH_3OH; смесь кипятили 2,5 часа. Выход II достигал 90% (теор.), считая на I, или 80% (теор.), считая на III. Потери при выделении и очистке II в расчет не принимались. В. Пахомов

61602. Утилизация левулиновой кислоты. I. Получение эфиров из левулината натрия и хлорзамещенных толуола и ксилола. Каван, Уно, Такаги, Ямасита, Исии (レブリン酸の利用研究. 第 1 報. レブリン酸ソーダとトルエン及びキシロールの各種鹽化物より得られるエステルの合成. 河合吉雄, 宇野治, 高木要, 山下雄也, 石井義郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 2, 158—160 (японск.)

Бензиллевулинат (I), т. кип. 132—134°/2 *мм*, монохлорпроизводное I, т. кип. 147—149°/2 *мм*, дихлорпроизводное I, т. кип. 163—166°/2 *мм*, ксилиллевулинат (II), т. кип. 164,0—166,5°/3,5 *мм*, монохлорпроизводное II, т. кип. 178—181°/4,5 *мм*, дихлорпроизводное II, т. кип. 163—164°/1,5 *мм*, ксилилендилевулинат (III), т. кип. 220—254°/1 *мм*, монохлорпроизводное III, т. кип. 244—267°/0,5 *мм*, монометилпроизводное II, т. кип. 169—170°/4 *мм*, диметилпроизводное II, т. кип. 248—262°/4 *мм* и нафтиллевулинат, т. кип. 200—208°/4 *мм* получены с выходами 60—78%. Хлорирование толуола или ксилола производят пропусканием сухого Cl_2 в присутствии Fe-порошка при 45° в случае хлорирования в кольцо или при каталитич. действии УФ-лучей при 140—180° в случае хлорирования в боковую цепь. Монохлорметилпроизводные получают обработкой 1 моля ксилола или нафталина 1 молем HCHO при 50—60° в токе Cl_2, в то время как дихлорметилпроизводные получают, используя HCHO и Cl_2 при 95—100°. Хлорированные соединения (2—5 молей) и небольшое кол-во воды кипятят 20—24 часа с Na-левулинатом (110% от теоретич. кол-ва) в 3—5-кратном кол-ве ксилола. После отделения непрореагировавших в-в и NaCl перегонкой в вакууме получают указанные сложные эфиры.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 11595—11596.

Katsuya Inouye

61603. Образование гуанидина из аммиака и сероуглерода. Кодама, Фукусима, Носэ (アンモニアと二硫化炭素よりグアニジンの生成について. 兒玉信次郎, 福島達, 能勢伸治), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 3, 211—214 (японск.)

При р-ции NH_3 с CS_2 изучали зависимость выхода цианата, тиомочевины (I) и гуанидина (II) от различных соотношений реагентов (2—6 молей NH_3 на 1 моль CS_2), т-ры (150—250°) и конечного давления (40—90 *ат*). 2 моля NH_3 и 1 моль CS_2 при 250° дают 18% (считая на CS_2) II; равновесие р-ции достигается через 1 час. Аналогично изучалась р-ция между NH_3 и I или NH_4SCN при 120° или 250° под давлением. Показано, что NH_3 и CS_2 в начальной стадии образуют NH_4SCN, превращающийся путем внутримолекулярной перегруппировки в I, который, реагируя с NH_3, дает II.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 19, 13685.

Katsuya Inouye

61604. Нитропарафины. I. Нитрование природных газов, получаемых в Акитё. Курихара, Кимура (ニトロパラフインに關する研究. 第 1 報. 秋田產天然ガスのニトロ化について. 栗原浩三郎, 木村晉), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 5, 384—386 (японск.)

Два вида природных газов, содержащие в качестве главного компонента 57% пропана или 56% бутана, пропускают через стеклянные трубки, нагретые до 390—450°; перед нагреванием газ пропускают над конц. HNO_3, нагретой до 110°. Максим. выход нитропарафинов (I) получают при 410° и скорости потока 66 *л/час*, в обоих случаях. I, кипящие до 150°, фракционируют. В таблице приведены *d* и *n* для различных фракций I. Фракция, кипящая ниже 113°, содержит некоторое кол-во альдегидов и кетонов.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 4262. Katsuya Inouye

61605. Использование высококипящих фракций, образующихся при реакции хлористого метила со сплавом кремния с медью. I. Три типа соединений с группами SiOSi, SiSi и $SiCH_2Si$. Кумада, Ямагути. II. Расщепление Si — Si-связи галоидами. Кумада, Сиина, Ямагути (鹽化メチルと珪素銅との反應に伴なう高沸點溜分の利用に關する研究. 第 1 報. >SiOSi<, →SiSi<及び>SiCH₂Si<なる3種の型の化合物の存在について. 熊田誠, 山口政明. 第2報. ハロゲンによる珪素—珪素結合の切斷について. 熊田誠, 椎名教, 山口政明), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 2, 175—177; № 3, 230—232 (японск.)

I. Расфракционирована фракция метилхлорсилана с т-рой кипения до 200°. Из шести различных загрузок этой фракции были получены следующие погоны: т. кип. 100—146°, 139—151°, 130—150°, 150—156°, 155—158° и 180—190°. Каждый погон обработан избытком CH_3MgBr. Установлено, что исходная фракция состоит из $[(CH_3)_n SiCl_{3-n}]_2O$, $[(CH_3)_nSiCl_{3-n}]_2$-CH_2 и $[(CH_3)_nSiCl_{3-n}]_2$, ($n = 0$—3).

II. Триметилгалоидсилан получают с очень высоким выходом обработкой $[(CH_3)_3Si]_2$ (I) галоидом. 5,2 *мл* Br_2 прибавляют по каплям при охлаждении в течение нескольких часов к 15 *г* I и перегонкой продукта выделяют $(CH_3)_3SiBr$, т. кип. 79,6—79,9°, выход 93%. В случае прибавления по каплям 14 *мл* Br_2 в 20 *мл* C_6H_5Br к 100 *мл* р-ра 54,9 *г* I в C_6H_5Br, выход 83%. При легком нагревании смеси 11 *г* I и 19 *г* J_2 получают 28 *г* $(CH_3)_3SiJ$, т. кип. 106,5—108,0°. 8,4 *г* I растворяют в 15 *мл* CCl_4 и в атмосфере сухого N_2 при охлаждении и размешивании пропускают в р-р сухой Cl_2, после энергичной р-ции получают желтоватое в-во, которое нагревают при 40° до удаления избытка Cl_2 и перегонкой при 57—60° выделяют 10,4 *г* $(CH_3)_3SiCl$. Для выяснения структуры триметилтриэтилдисилана (II), 15 *г* II в 30 *мл* C_2H_5Br обрабатывают на водяной бане 1 час р-ром 4 *мл* Br_2 в 16 *мл* C_2H_5Br. Фракционной перегонкой выделяют 8,8 *мл* $(CH_3)_2C_2H_5SiBr$, т. кип. 110—113° и 9,0 *мл* нового соединения, т. кип. 139—140°, d_{20} 1,131, содержание Br 44,5%, вероятно $CH_3(C_2H_5)_2SiBr$. Результаты показывают, что II имеет ф-лу $(CH_3)_2C_2H_5SiSiCH_3(C_2H_5)_2$.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 11542. Katsuya Inouye.

61606. Новые пути использования толуола. **Й о к о т а** (トルエンの新用途開 發について. 横田晉), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, **7**, № 10, 33—37 (японск.)

Обзор. Библ. 14 назв. В. Уфимцев

61607. Выделение и окисление изомерных ксилолов. **Т о л е н д** [в подл. Толанд В. Г.]. **Н а й м е р** [в подл. Нимер Е. Л.]. (T o l a n d W. G., N i m e r E. L.) В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 5. М., Гостоптехиздат, 1956, 41—56

Обзор. Приведены технологич. схемы, условия и материальные балансы процессов окисления ксилолов воздухом и *n*-ксилола азотной к-той; способы разделения ксилолов и очистка изо- и терефталевой к-т. Библ. 88 назв. Ю. Голынец

61608. Выделение чистых изомерных крезолов из их смеси при помощи мочевины. **А н а д з а в а** (尿素付加によるクレゾール 異性體 の純粋分離について. 穴澤一郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 3, 231—233 (японск.)

Технический крезол, содержащий ~ 48% *м*-изомера, обрабатывают 1,2 моля мочевины при 35—40 и перемешивании в течение 6 час. Продукт присоединения разлагают смесью воды и CCl_4, промывают сольвент-нафтой и получают ~ 78% *м*-крезола. Добавлением мочевины к крезолу, содержащему 85% *м*-изомера, в присутствии небольших кол-в CH_3OH при слабом перемешивании получают 98—100%-ный *м*-крезол, выход 55%.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 19,13625. Katsuya Inouye

61609. Парофазное окисление *n*-цимола. **О к а д а, Ф у с и с а к и** (p-シメンの氣相酸化. 岡田幸雄, 伏崎彌三郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 4, 301—302 (японск.)

Исследована зависимость кол-в толуиловой к-ты, куминового альдегида и *n*-(оксиизопропил)-бензойной к-ты, получающихся при окислении *n*-цимола воздухом в присутствии V_2O_5, от т-ры р-ции (300—550°), кол-ва катализатора, кол-ва воздуха (150—200 *л/час*). Толуиловая к-та в каждом случае получается с выходом 1—4% (при ~ 400°), выход куминового альдегида и *n*-(оксиизопропил)-бензойной к-ты увеличивается с т-рой. Приведен механизм р-ции окисления.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 19, 13132. Katsuya Inouye

61610. Этерификация фталевого ангидрида. **Ц у ц у м и, Н а г а о** (無水フタル酸の氣相—液相エステル化反應の研究. 堤繁, 長尾史郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec , 1954, **57**, № 1, 71—73 (японск.)

Смесь 0,5 моля фталевого ангидрида и 1,1 моля C_4H_9OH прибавляют по каплям к смеси геля Al_2O_3, геля SiO_2 и (или) активированного угля, взятых в различных соотношениях и нагретых до 250°; р-цию проводят 6 час. Выход дибутилфталата ~ 30—52%; максим. выход получен со смешанным катализатором, содержащим 80% геля Al_2O_3 и 20% геля SiO_2 или активного угля. Р-ция в паро-жидкой фазе в аппарате, подобном описанному ранее (Ind. and Eng. Chem., 1945, **37**, 780—782) с гелем Al_2O_3, гелем SiO_2 или активным углем (катализатор) при ~ 135—240° в жидкой фазе и 50—110° в паровой фазе для смеси с подобным соотношением фталевого ангидрида и C_4H_9OH дает выход 75—78%. Изнашивание катализатора довольно значительно. При двукратной этерификации выход дибутилфталата 80—97%.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1416. Katsuya Inouye

61611. Получение бутилдодецилфталата. **Т о я м а, К а и т и** (ブチルドデシルフタレートの製造について. 外山修之, 海地昭三), 工業 化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 4, 275—277 (японск.)

Смесь 1 моля додецилфталата (I), т. пл. 49,5—50°, и 1 моля C_4H_9OH (II) кипятят при 120° в присутствии 1% H_2SO_4; р-цию можно проводить при кипячении I и II в 5-кратном объеме C_6H_6 (по отношению к сумме объемов I и II). Продукт экстрагируют эфиром, моют 5%-ным р-ром соды, водой и отгоняют р-ритель. Нейтр. остаток, получаемый с выходом 85% (если процесс проводили в течение 26 час.), содержит 52—56% бутилдодецилфталата (III). Аналогичная обработка бутилфталата, т. пл. 73—73,5°, додециловым спиртом при 120° в присутствии 1% H_2SO_4 дает после 26 час. продукт с выходом 76% (содержание III 26—52%); аналогичный продукт получают р-цией дибутилфталата и дидодецелфталата. Р-цией мол. кол-в II, додецилового спирта и фталевого ангидрида в течение 6 час. при 120° в присутствии 1% H_2SO_4 получают продукт (выход 61%), содержащий 50% III.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 19, 13166. Katsuya Inouye

61612. Окись алюминия как катализатор при парофазной конденсации анилина в дифениламин. **О т а, К а г а м и** (アニリンの氣相脱アンモニア反應(ジフェニルアミン合成)における アルミナ觸 媒の活性に關する知見. 太田暢人, 加々美 康吉), 工業化 學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 4, 294—295 (японск.)

Изучена каталитич. активность (КА) Al_2O_3, Al_2O_3 — SiO_2, силикагеля, каолина и кислой глины в р-ции получения $(C_6H_5)_2NH$ из $C_6H_5NH_2$ при 475° (в присутствии N_2 или без него) и в произ-ве бутилена из *изо*-C_4H_9OH при 350°. Наблюдается линейная зависимость между КА в обеих р-циях. Добавление 1—6,5 мол. % $CuCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_3$ или $ZnCl_2$ увеличивает КА в р-ции получения $(C_6H_5)_2NH$, CuO и Cr_2O_3 не ускоряют процесс.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 19, 13135. Katsuya Inouye

61613. О технических синтезах нитрилов при высоком давлении и высокой температуре. **Ф у к с, Г л а з е р** (Über technische Nitril-Synthesen bei hohem Druck und hoher Temperatur. F u c h s W., G l a s e r F.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 11, 689—697 (нем.; рез. англ., франц.)

На основании термодинамич. расчетов, подтвержденных эксперим. данными, показано, что C_6H_5CN может быть получен р-цией $C_6H_5NH_2$ с CO; побочными продуктами р-ции являются C_6H_5OH, $(C_6H_5)_2NH$ и HCN. Аналогично реагируют с CO и другие ароматич. амины. Алифатич. амины, напр. $(H_2NCH_2)_2$, образуют с CO нитрилы и амиды карбоновых к-т. Для р-ции $C_6H_5NH_2$ с CO изучено влияние давления, т-ры, длительности контакта и избытка CO; результаты выражены графически. Оптимальные условия р-ции 448°, 300 *ати*, время контакта 1 сек., соотношение $C_6H_5NH_2 : CO = 1 : 12$, катализатор Al_2O_3. Описан трубчатый реактор высокого давления. Показано, каким образом в современной хим. технологии, основываясь на данных термодинамич., кинетич. и квантовомеханич. анализа хим. р-ции, можно получить все необходимые теоретич. данные для проектирования соответствующего реактора, которые, после эксперим. подтверждения в лабор. масштабе, могут быть с помощью дименсионального анализа экстраполированы до промышленного масштаба. Приведен экономич. расчет рентабельности установки мощностью 550 *т* C_6H_5CN в год. Я. Кантор

61614. О технических синтезах нитрилов при высоком давлении и высокой температуре. **Ф у к с** (Über technische Nitrilsynthesen bei hohem Druck und hoher Temperatur. F u c h s W.), Techn. Mitt., 1956, **49**, № 12, 556—558 (нем.)

См. пред. реф.

61615. Производство и применение фурфурола. Мистрик (Výroba a použitie furfuralu. Mistrik Juraj), Chem. průmysl, 1956, 6, № 7, 274—275 (словацк.)

Обзор. Библ. 18 назв. С. В.

61616. Извлечение α-пиколина из водного раствора. Гельперин Н. И., Новикова К. Е., Мед. пром-сть СССР, 1954, № 4, 23—26

α-Пиколин (I) дает с водой азеотропную смесь, содержащую 48% воды и имеющую т. кип. 93,5°. Разработка рационального метода извлечения I имеет большое значение в химико-фармацевтич. пром-сти. Предлагаемый способ регенерации I из водн. р-ра основан на обработке р-ра I дихлорэтаном (II) и ректификации р-ра I в II при помощи насадочной колонны, при остаточном давл. 100 *мм* рт. ст. Исходный водн. р-р I содержал 65% воды (*d* 0,998). Для получения дихлорэтанового р-ра I с небольшим содержанием воды ($\leqslant$ 4—5%) необходимо брать 0,5 объемн. ч. II на 1 объемн. ч. водн. р-ра I. Лабор. установка для ректификации состояла из стеклянной колонны (диам. 30 *мм*, высота 2 *м*), наполненной стеклянными кольцами Рашига диам. 5 *мм*, кубом служила круглодонная колба емк. 2 *л*, в качестве дефлегматора использовали шариковый холодильник (5 шариков). Колонна работала без отбора 1 час, 1-ю фракцию отбирали при 27—29° [флегмовое число (ФЧ) 8,7]. Она содержала II и немного воды. 2-я (промежуточная) фракция кипит при 30—71° (ФЧ 5,8). Кубовый остаток представляет собой безводн. практически чистый I, выход I 88% от содержащегося в исходной смеси. Предлагаемый метод может быть использован и для разделения смеси пиридин — вода. Дан упрощенный расчет необходимого числа теоретич. тарелок в периодич. процессе ректификации при постоянном ФЧ для бинарных идеальных систем.

Б. Фабричный

61617 П. Способ гидрирования, катализируемого никелем. Бьюли, Аллер (Nickel-catalysed hydrogenation processes. Bewley Thomas, Aller Basil Vivian) [The Distillers Co. Ltd]. Пат. США 2734921. 14.02.56

Способ парофазного или жидкофазного гидрирования органич. в-в, напр. ненасыщ. углеводородов (стирол, алкилстиролы), ненасыщ. альдегидов, напр. $CH_3CH{=}CHCHO$ (I), альдегидов и кетонов (диацетоновый спирт), в присутствии суспендированного в жидкости скелетного катализатора (К) с использованием H_2, содержащего 0,001—5 об. % CO и отравляющего К, состоит в том, что гидрирование, проводимое при 20—84°, периодически (напр., после каждой загрузки реагента) прерывают для реактивации К, которую осуществляют нагреванием К при 100—180°, желательно в токе H_2; при непрерывном процессе К реактивируют порциями, которые непрерывно или периодически удаляют из зоны р-ции. Через суспензию 5 *г* (считая на вес сухого К) промытого к-той К в 500 *мл* смеси примерно равных объемов изопропилбензола (II) и α-метилстирола при 50° медленно пропускают H_2, содержащий 0,02—0,03% CO. Через 18 час. ~ 90% α-метилстирола превращается в II, при этом активность К исчезает. Суспензию К в II нагревают 1 час при 150°, при этом активность К полностью восстанавливается и его используют в следующей загрузке. Через смесь равных объемов I и 2-метилпентандиола-2,4, к которой прибавлено 10 вес. % К, при 25—60° пропускают H_2, содержащий 0,03% CO, до тех пор, пока ненасыщенность смеси не станет $\leqslant$ 2%. Т-ру медленно поднимают и отгоняют C_3H_7CHO в токе H_2. Отгонку прекращают при 150°; эту т-ру поддерживают 2 часа для регенерации К. Жидкость охлаждают, добавляют I до первоначального объема и продолжают гидрирование, как указано выше; К регенерируют после каждой загрузки (таким образом проводят 21 опыт, после чего К сохраняет активность). Гидрированием диацетонового спирта при 100—110° в присутствии 10% К, промытого CH_3COOH, получают 2-метилпентандиол-2,4; К оставался активным после 13 опытов. Если этот процесс проводят при 50°, то К дезактивируется после 3—4 опытов. И. Шалавина

61618 П. Хлоринолиз метана. Кунц, Кокрелл, Дисбергер (Chlorinolysis of methane. Kuntz Theodore F., Cocherell Arthur L., Disberger George J.) [Diamond Alkali Co.]. Канад. пат. 517342, 11.10.55

Смесь CH_4 и Cl_2 (мол. соотношение 1 : 3,6—1 : 4) пропускают через реактор при 300—370° над псевдоожиженным катализатором (К), напр. древесным углем, синтетич. $Al_2(SiO_3)_3$, синтетич. $SiO_2 - Al_2O_3$-гелем, силикагелем или фуллеровой землей, в частности с размером частиц 60—100 меш., поддерживаемым в псевдоожиженном состоянии силой движения струи (объемная скорость которой, в частности, равна 0,03—0,3 *м/сек* при вышеуказанной т-ре в пустом реакторе) и продуктов р-ции, из которых, после отделения от К, выделяют CCl_4 и C_2Cl_4. Струя $CH_4 + Cl_2$ может быть образована внутри псевдоожиженного К или при слиянии в нем встречных потоков Cl_2 и CH_4. Приведена схема реактора. Я. Кантор

61619 П. Очистка хлоруглеродов. Флорио, Кафи (Purification of chlorocarbons. Florio Patrick A., Calfee John D.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 515658, 16.08.55

Очистка хлоруглеродов (в частности $CCl_2{=}CCl_2$ и CCl_4) от примеси активных фторорганич. соединений (полученных, напр., при хлоринолизе 1,1-дифторэтана) и доведение содержания указанных фторорганич. соединений в смеси до кол-ва, соответствующего наличию $< 0{,}02$ вес. % F, достигается обработкой насыщ. хлоруглеродов дефторирующим агентом, напр. SiO_2, кремневыми к-тами, силикатами (в частности, тщательно измельченным стеклом или кизельгуром), при 50—150° (лучше 60—150°). Затем дефторирующий агент удаляют, оставшуюся смесь экстрагируют водн. р-рителем и перегоняют. Л. Герман

61620 П. Способ производства трихлорэтилена из тетрахлорэтана. Хигасихара, Яматани (四鹽化エタンより三鹽化エチレン を製造 する方法. 東原五郎, 山谷甚二) [東亞合成化學 工業 株式會社, Тоа госэй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6874, 23.10.54

Трихлорэтилен (I) получают из тетрахлорэтана (II) действием водн. р-ров гидратов окисей щел. или щел.-зем. металлов в присутствии поверхностноактивных в-в. При добавлении к реакционной смеси солей жирных к-т, Na-солей сульфатов высших спиртов, солей алкиларилсульфокислот или эфиров жирных к-т и полиэтиленгликоля, а также смесей этих в-в в кол-ве 0,05—5,0% от веса воды скорость р-ции образования I сильно возрастает благодаря увеличению поверхности реагирующих в-в и выход I увеличивается. К 2000 *мл* нагретого известкового молока (ИМ) (конц-ия CaO 30 *г/л*) прибавляют 5,5 *г* Na-соли лаурилсульфата и 276 *г* II, смешанного с небольшим кол-вом воды, перемешивают при 58°, одновременно отгоняя образующийся I; через 220 мин. получают 211 *г* I, выход 98%, считая на взятый II. К 2000 *мл* нагретого ИМ при перемешивании прибавляют 276 *г* II, эмульгированного смешиванием с 5,5 *г* полиэтиленгликолевого эфира лаурилового спирта и небольшим кол-вом воды, проводят р-цию при 58°, через 280 мин. получают 207 *г* I, выход 96%. В 2000 *мл* ИМ вводят 5,5 *г* смеси Na-соли лаурилсульфата и эфира полиэтиленгликоля в отношении 1 : 4, при нагревании до 58° прибавляют

276 г II, отгоняют образующийся I, через 6 час. получают 207 г I, выход 96%. В. Каратаев

61621 П. Способ получения алифатических соединений фтора. Вельдунг, Бишофф (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Fluorverbindungen. Velduog Erwin, Bischoff Martin). Пат. ГДР 11536, 19.04.56

Смесь хлоруглеводорода, безводн. HF и Sb-катализатора нагревают до т-ры, близкой к т-ре кипения фторируемого хлоруглеводорода в реакторе, снабженном дистилляционной колонной, режим которой отрегулирован таким образом, чтобы отгонялся продукт желаемой степени фторирования. Напр., в реактор, содержащий катализатор, вводят в 1 час 30 ч. безводн. HF и 90 ч. $CHCl_3$, р-цию проводят при 30—35°. Образующиеся $CHClF_2$ и HCl отгоняются; выход $CHClF_2$ 64—65 ч. в 1 час. Аналогично, загружая в 1 час 40 ч. безводн. HF и 154 ч. CCl_4, получают в 1 час 120 ч. CCl_2F_2. Приложена схема и описание аппаратуры. Б. Дяткин

61622 П. Получение тетрафторэтилена. Фарлоу, Мьюттертис (Process for preparing tetrafluoro ethylene by reacting carbon and a binary halogen fluoride. Farlow Mark W., Muetterties Earl L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2732410, 24.01.56

CF_2=CF_2 получают р-цией углерода (уголь, графит, сажа) с фторидом галоида (ФГ) (ClF, ClF_3, BrF, BrF_3, BrF_5, JF_5, JF_7) в присутствии инертного газа (N_2, Ar, He) при т-ре ⩾ 1500°, давл. 1—50 *мм*, времени контакта 0,1—30 сек. и молярном соотношении C: ФГ 3—10:1, избегая взаимодействия образующегося $CF_2 = CF_2$ с ФГ или галоидом (Cl_2, Br_2), что достигается либо пропусканием выделяющихся газов над щелочью, напр. KOH, NaOH, M_2CO_3, M_2SO_3 (M — щел. металл), кол-во которой должно быть не меньше стехиометрич. необходимого по отношению к введенному в р-цию ФГ, либо охлаждением указанных газов до т-ры, достаточно низкой для конденсации ФГ и галоида, но недостаточной для конденсации CF_2=CF_2 (последний метод нельзя применять в случае употребления фторидов хлора). Обычно р-цию проводят в вольтовой дуге (10—50 *в* и 10—30 *а*). 12 ч. BF_3 реагируют с электродом вольтовой дуги (20 *в*, 16*а*, давл. 3,5 *мм*, время ~ 10 мин.). Выделяющиеся газы пропускают через ловушку, охлажденную до —78°, где конденсируются Br_2 и BrF_3, а затем через ловушку, охлажденную жидким N_2, где конденсируются продукты р-ции (7 ч.), состоящие (по данным ИФ-спектров) из CF_3Br (40%), CF_4 (45%), CF_2=CF_2 (10—15%), C_2F_6 (1—2%) и небольшого кол-ва CF_2Br_2. Приведены примеры, где в качестве ФГ употребляют JF_5 и ClF_3. Л. Герман

61623 П. Получение кротонилового спирта. Суэда, Маэда (クロチルアルコ ールの製造方法. 末田秀夫, 前田晃) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3920, 9.06.55

Кротониловый спирт (I) получают при электролитич. восстановлении водн. щел. р-ра бутиндиола (II), бутендиола (III) или их смеси. При восстановлении II прежде всего восстанавливается C≡C-связь с образованием C=C-связи, затем восстанавливается OH-группа; в III восстанавливается только OH-группа. Р-цию проводят при 30—50°, применяя в качестве католита смесь II и III с водн. р-ром щелочи, в качестве анолита — водн. р-р щелочи; наилучшие результаты получают при применении катода из золоченой Cu и анода из Pb или Ni. Электровосстановление II и III в кислых или нейтр. р-рах идет с более низким к.п.д. электрич. тока. В электролизную ванну, разделенную перегородкой из обожженной глины, помещают католит, состоящий из 15 ч. II и р-ра 5 ч. NaOH в 80 ч. воды, и анолит — 20%-ный водн. р-р NaOH; катод — золоченая Cu, анод — Pb; электролиз проводят при 40—50° и плотности тока 5 *а/дм²*, после пропускания 110 *а-ч* на 1 моль II заканчивают р-цию, электролит экстрагируют эфиром, из эфира выделяют 8,2 ч. I (т. кип. 115—117°, выход 52,3%) и побочный продукт р-ции бутанол (IV), выход 40,5%, к. п. д. тока 86,9%; образование I подтверждают анализом, каталитич. восстановлением в IV и ИК-спектром. Аналогично проводят электровосстановление III, пропускают 55 *а-ч* на 1 моль III, получают I (выход 56,2%) и IV (выход 38,3%), к. п. д. тока 72,9%. При электровосстановлении III с Ni-катодом при 2 *а/дм²*, пропуская 60 *а-ч* на 1 моль III, получают I (выход 62,9%) и IV (выход 26,3%), к. п. д. тока 63%. С Cu-катодом, током 3 *а/дм²*, при пропускании 55 *а-ч* на 1 моль III, к. п. д. тока 65,4%. При проведении электролиза III со стальным катодом при перемешивании и токе 2 *а/дм²* получают I (выход 55%) и IV (выход 40%), к. п. д тока 30%. В. Каратаев

61624 П. Способ получения 1,4-гликолей. Реппе, Шульц, Шмидт, Вендерлейн (Verfahren zur Herstellung von 1,4-Glykolen. Reppe Walter, Schulz Alfred, Schmidt Willi, Wenderlein Hans) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 897553, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 9, 2071 (нем.)]

Доп. к пат. ФРГ 890944 (см. РЖХим, 1956, 23413). В качестве катализаторов гидрирования применяют катализаторы, содержащие в качестве главной активной составной части Ni или Co, а также одновременно и Cu. Исходные в-ва — ацетилен-γ-гликоли. Я. Кантор

61625 П. Способ получения простых ненасыщенных эфиров. Роттиг, Литен (Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Äthern. Rottig Walter, Liethen Otto) [Ruhrchemie Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 953973, 13.12.56

Простые ненасыщ. эфиры получают каталитич. разложением ацеталей (A), приготовляемых из насыщ. алифатич. спиртов и альдегидов (A содержат < 15 атомов C, а исходные альдегиды 3—9, преимущественно 3—6 атомов C) в присутствии 0,01—0,3% (лучше 0,03—0,15%) органич. сульфокислоты. Указано, что при разложении A можно использовать сульфокислоту, применяемую в качестве катализатора при получении A из спиртов и альдегидов, разложение проводить при пониженном давлении и применять A, очищенные перегонкой с водяным паром. Смесь 116 *г* технич. C_2H_5CHO, 326 *г* *н*-C_4H_9OH, 172 *г* гексана (I) и 0,12 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят ~ 8 час., отгоняя воду в виде азеотропа с I и возвращая I в реакционную массу. Ацетализированную смесь нагревают ~ 8 час. при 170—210° и получают пропиленбутиловый эфир (II), выход 76,5%. Увеличение кол-ва *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ при разложении A (8 час. 100—120°) до 0,4 *г* повышает выход II до 98%, считая на A. Приведены результаты изменений условий процесса. В. Уфимцев

61626 П. Способ получения эфиров 2-метилолбутен-1-она-3. Гримме, Вёльнер (Verfahren zur Herstellung von Äthern des 2-Methylolbuten-1-ons-(3). Grimme Walter, Wöllner Johannes) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 952894, 22.11.56

Простые эфиры 2-метилолбутен-1-она-3 (I — 2-метилбутен-1-он-3) получают нагреванием I с избытком алифатич. спирта в присутствии небольшого кол-ва сильной к-ты (H_2SO_4, H_3PO_4, *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$). К 200 *г* I в 260 *г* CH_3OH добавляют 0,6 *г* конц. H_2SO_4 и кипятят 15 час. При этом т-ра смеси несколько повышается. По охлаждении нейтрализуют разб. NaOH, удаляют в вакууме р-ритель и перегонкой выделяют метиловый эфир I, т. кип. 51—52°/12 *мм* или 152°/ /760 *мм*, d^{15} 0,959. Этиловый эфир I получают анало-

гично в присутствии n-$CH_3C_6H_4SO_3H$, т. кип. 54—55°/12 *мм*, d^{15} 0,929. Эфиры I служат для приготовления прозрачных полимеров, которые вследствие их твердости и прозрачности пригодны в качестве пластич. масс или искусств. стекла и благодаря их растворимости в органич. р-рителях — в качестве искусств. смол. Л. Антик

61627 П. Производство альдегидов и ацеталей. Хейбшоу, Гич (Production of aldehydes and acetals. Habeshaw J., Geach C. J.) [Anglo—Iranian Oil Co. Ltd]. Англ. пат. 715744, 22.09.54 [Petroleum., 1955, 18, № 1, 27 (англ.)]

Доп. к англ. пат. 701201 и 702206 (РЖХим, 1956, 55712 и 63971). Ацетали и альдегиды получают р-цией ацеталя ненасыщ. моноальдегида с CO и H_2 в присутствии Co-катализатора при 100—180° и 50—250 *ат*, причем альдегидная группа присоединяется по двойной связи. Продукты р-ции или часть их, содержащая ацеталь, при р-ции с одно- или двуосновным спиртом образуют *бис*-ацеталь, выделяемый ректификацией. Н. Путов

61628 П. Стабилизация акролеина. Парри (Stabilization of acrolein. Parry Harvey L.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 512996, 17.05.55

Для стабилизации жидкого акролеина (I) при содержании 1—10 вес. % воды (от веса I) в I вводят 0,005—1,0% гидрохинона или 0,001—1,0% другого фенольного антиоксиданта и держат смесь в контакте с Cu-сплавом, содержащим > 50% Cu. При содержании в I воды ≥ 0,1% от веса I, но не более кол-ва, соответствующего растворимости воды в I, стабилизацию осуществляют введением 0,0001%—5% (от веса I) гидрохинона или другого многоатомного фенола и хранят над выше указанным Cu-сплавом. А. Дабагова

61629 П. Производство ацетона (Production of acetone) [California Research Corp.]. Австрал. пат. 200796, 1.03.56

Способ произ-ва фенола (I) и ацетона (II) из гидроперекиси кумола (III) состоит в том, что вводят смесь III и II, который берут как разбавитель в реакционную зону (РЗ), где действуют на смесь сильной к-той; при этом III разлагается с образованием I и II. Охлаждают РЗ кипящим II, выводят смесь продуктов из РЗ, нейтрализуют и подвергают фракционной перегонке. Отделяют низкокипящую фракцию, содержащую II и воду, и фракцию, содержащую I. Низкокипящую фракцию вторично перегоняют, при этом получают очищ. II, содержащий < 0,4% воды, и фракцию, содержащую II и 0,5—5% воды; вторую фракцию возвращают в РЗ в качестве разбавителя. И. Шалавина

61630 П. Способ производства алифатических кетонов. Гримме, Вёльнер, Шварцханс (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Ketonen. Grimme Walter, Wöllner Johannes, Schwarzhans Helmut) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 936628, 15.12.55

Способ произ-ва алифатич. кетонов из 1,3-кетоспиртов (I) заменой OH-группы I на H состоит в том, что I при 100—200° (лучше при 140—170°) восстанавливают H_2 при его парц. давл. 1—100 *ат* (лучше 10—20 *ат*) в присутствии окисных катализаторов (К), напр. $CuO \cdot Cr_2O_3$ или $ZnO \cdot Cr_2O_3$, или же комбинированного К, обладающего дегидратирующим и гидрирующим действием (Al_2O_3, SiO_2 или пемза, Ni). Повышение давления способствует превращению I в соответствующие гликоли. К применяют неподвижным или в виде суспензии в I. Процесс можно проводить непрерывно, удаляя током H_2 воду и кетон из суспензии К в I, одновременно подавая I и возвращая H_2 в цикл после отделения продуктов р-ции. Может быть использована аппаратура жидкофазного процесса Фишера—Тропша. В автоклав помещают 130 *г* $CH_3COCH_2CH_2OH$ и 13 *г* Cu-хромитного катализатора, полученного действием 100 *г* $(NH_4)_2CO_3$ в 400 *мл* воды на р-р 50 *г* $Cu(NO_3)_2$, 5,4 *г* $Ba(NO_3)_2$ и 77 *г* $Cr(NO_3)_3$ в 575 *мл* воды с последующей промывкой водой, сушкой при 100—110° и разложением при 230°. Подают H_2 до 40 *ати* и смесь выдерживают 1,5 часа при 150—160°, непрерывно встряхивая; давление падает до 18,7 *ати*. Получают $CH_3COC_2H_5$, выход 93%. Аналогично из $CH_3COC(CH_3)CH_2CH$ за 3,5 часа, подавая H_2 дважды до 30 и 45 *ат*, получают $CH_3COCH(CH_3)_2$, выход 84%. И. Шалавина

61631 П. Способ получения α-кетоглутаровой кислоты из левулиновой кислоты. Цуцуки, Мотоки, Курода (レブリン酸よりアルフアケトグルタール酸を製造する方法. 都築洋次郎, 元木信一, 黒田年哉) [味の素株式會社, Адзи но мото кабусики кайся]. Японск. пат. 5966, 26.08.55

α-Кетоглутаровую к-ту получают хлорированием левулиновой к-ты до β, δ-дихлорлевулиновой к-ты (I), гидролизом I до β-глиоксилпропионовой к-ты (II) и окислением II разб. HNO_3. В р-р 1 ч. левулиновой к-ты в 1 ч. $CHCl_3$ при перемешивании вводят необходимое кол-во Cl_2; выделяется HCl. По окончании р-ции отгоняют $CHCl_3$ и выделяют I, выход 90%, т. пл. 77—80°. Смесь 1 ч. I и 10 ч. воды кипятят 4—5 час., происходит гидролиз с образованием II; к р-ру прибавляют 4—5-кратное кол-во 14,5%-ной HNO_3 по отношению к рассчитанному и нагревают при 70—80°, происходит окисление с выделением NO_2. Смесь концентрируют, выделяют и кристаллизуют из ацетона 0,4 ч. α-кетоглутаровой к-ты, выход > 35%, т. пл. 100°. С. Петрова

61632 П. Способ непрерывного получения метилформиата. Такада, Танабэ, Носима (蟻酸メチルの連續合成法. 高田直道, 田邊敏一, 野島肯五) [日東化學工業株式會社, Нитто кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6421, 9.10.54

$HCOOCH_3$ получают непрерывным путем противоточным пропусканием CO или газов, содержащих CO и свободных от CO_2, через р-р CH_3ONa в CH_3OH при нагревании под давлением. 1,5%-ный р-р CH_3ONa в CH_3OH вводят в головную часть реакционной колонны (диам. 70 *мм*, высота 4 *м*) со скоростью 1500 *мл* в 1 час и обрабатывают вводимым снизу со скоростью 3 $м^3$ в 1 час водяным газом, свободным от CO_2 и содержащим 50% CO, при 70°/200 *ат*. Уровень жидкости в колонне поддерживают на высоте 1,5 *м* от дна, продукт удаляют из нижней части при помощи регулирующего клапана. Образующиеся в результате побочных р-ций осадки, напр. Na_2CO_3, $NaHCO_3$ и HCOONa суспендируют в жидкости перемешиванием струей вводимого снизу инертного газа и удаляют для обеспечения бесперебойного течения р-ции. Выход $HCOOCH_3$ составляет 85—90% на прореагировавший CH_3OH, 8—12% не вошедшего в р-цию CH_3OH регенерируют; отработанные газы содержат 27—32% CO. Аналогично вводят в колонну 2%-ный р-р CH_3ONa в CH_3OH со скоростью 150 *мл* в 1 час и CO со скоростью 3 $м^3$ в 1 час при 70°/100 *ат*, поддерживая жидкость в колонне на уровне 1,5 *м*. Выход $HCOOCH_3$ 90—95%, 5—8% не вошедшего в р-цию CH_3OH регенерируют; удаляемый из колонны жидкий продукт содержит ~ 30 *г* твердого осадка в 1 *л*. Приведена схема процесса. С. Петрова

61633 П. Способ получения эфиров монофторуксусной кислоты. Эгасира, Осака, Китано (モノフルオール酢酸エステルの製造法. 江頭二三男, 大阪太一郎, 北野尚男) [橋本左内, 野津龍三郎, Хасимото санаи, Ядзу рюсабуро]. Японск. пат. 8271, 15.12.54

Алкильные эфиры фторуксусной к-ты, у которых алкил имеет >3 атомов С, получают нагреванием FCH_2COOCH_3 (I) или $FCH_2COOC_2H_5$ со спиртами, содержащими >3 атомов С, в присутствии минер. к-т или их алкильных эфиров (катализаторы) 1000 *г* I и 940 *г* $н$-$C_5H_{11}OH$ перемешивают и на холоду приливают 5 *г* $ClSO_3H$, нагревают 3.5 часа при 110°; по окончании р-ции отгоняют CH_3OH, остаток выливают в смесь льда с водой и извлекают эфиром, экстракт промывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат и перегонкой выделяют 430 *г* $н$-$C_5H_{11}OOCCH_2F$, т. кип. 169—175°, *n* 1,4045. 1000 *г* $FCH_2COOC_2H_5$, 10 *г* $н$-гептилсульфата и 1050 *г* $н$-$C_7H_{15}OH$ нагревают, перемешивая 3 часа при 120° и 1 час при 160°, отгоняют C_2H_5OH и после обработки выделяют фракцию с т. кип. 200—208°, повторной перегонкой которой получают 500 *г* $н$-$C_7H_{15}OOCCH_2F$, т. кип. 205—208°, *n* 1,4140. 95 *г* I, 75 *г* $CH_2{=}CHCH_2OH$ и 3 *г* х. ч. H_3PO_4 кипятят 4 часа, после чего выделяют 89 *г* $FCH_2COOCH_2CH{=}{=}CH_2$, т.кип. 135—137°, *n* 1,4065 Аналогично из 95 *г* I, 120 *г* циклогексанола и 2,4 *г* х. ч. H_2SO_4 получают 142 *г* $FCH_2COOC_6H_{11}$, т. кип. 125—128°/93 *мм*, *n* 1,4388. С. Петрова

61634 П. Способ получения диметилформамида. **Такада, Танабэ, Кавамура** (ヂメチルホルムアミドの合成法. 高田直道, 田邊敏一, 河村龍郎) [日東化學工業株式會社, Нитто кагаку коге кабусики кайся]. Японск. пат. 8674, 28.12.54

Диметилформамид (I) получают р-цией жидких метилформиата (II) и $(CH_3)_2NH$ с очень высоким выходом при т-ре ~ 20° под небольшим давлением; р-ция заканчивается в течение 3—5 мин. В стальной автоклав помещают 34 *г* 95%-ного III и 45 *г* II, проводят р-цию при давл. ~ 2 *ат* в течение 5 мин. при т-ре ~ 20°, реакционную массу перегоняют, получают 51 *г* I, т. кип. 150—155°, выход 98% (теор.) и 24 *г* CH_3OH. В тех же условиях из 34 *г* $(CH_3)_2NH$ и 54 *г* II (избыток 20%) получают 53 *г* I, выход ~ 100%. В. Каратаев

61635 П. Диэтаноламиновая соль α,α-дихлорпропионовой кислоты. **Сколс** (Diethanolamine salt of α,α-dichloropropionic acid. Scoles George W.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2689262, 14.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 22, 15951 (англ.)]

Указанная соль представляет собой водорастворимую жидкость, $n^{25}D$ 1,5043. C. Himel

61636 П. Способ получения янтарной кислоты из малеинового ангидрида, содержащегося в отходящих газах производства фталевого ангидрида, получаемого парофазным каталитическим окислением нафталина. **Яя, Такэути, Оно, Кияма, Утии, Сиро, Окубо** (ナフタリンの接觸氣相酸化に依り無水フタール酸を製造する際の廢瓦斯中の無水マレイン酸より琥珀酸を製造する方法. 八谷泰造, 竹内良一, 多俊之介, 木山鳳, 内井次郎, 城甲聰, 大久保正). Японск. пат. 3679, 23.06.54

Янтарную к-ту (I) получают электровосстановлением малеиновой к-ты (II), улавливаемой из отработанных газов произ-ва фталевого ангидрида (III), и очищают возгонкой ангидрид I, после чего ангидрид гидратируют до I. Отработанные газы, содержащие в 1 $м^3$ 0,46—0,53 *г* III, 0,77—0,96 *г* ангидрида II и 0,29—0,36 *г* нафтохинона, пропускают в 20%-ный р-р соды, причем получают ди-Na-соль II, выход 90%. Ди-Na-соль II подкисляют H_2SO_4 до pH 4 для превращения в моно-Na-соль II, выход 90%. Смешивают 10 ч. моно-Na-соли II, 8,5 ч. воды и 4 ч. конц. H_2SO_4, электролизуют с Pb-электродами при 80°, плотности тока на катоде 4 $а/дм^2$ и на аноде 8 $а/дм^2$, по окончании электролиза р-р охлаждают до 15° и выделяют 5,2 ч. неочищ. I, выход 85%. Возгонкой 200 *кг* неочищ. I при 270° в течение 7 час. получают 156 *кг* ангидрида I, который гидратируют до чистой I, выход 180 *кг* или 90% (63—66% на исходный ангидрид II), т. пл. 183,3°. С. Петрова

61637 П. Способ производства янтарной кислоты. **Ватанабэ, Сато, Ямадзаки, Андо** (琥珀酸の製造法. 渡部幾彌, 佐藤健二, 山崎政一, 安藤鼎太郎), 三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 123, 11.01.54

Недостатком метода получения янтарной к-ты (I), электролитич. восстановлением 20—30%-ного водн. р-ра малеиновой к-ты (II) в электролизной колонке (К) Батти, является низкий к. п. д. электрич. тока, вследствие того, что выделяющиеся кристаллы I оседают на электродах. Предложена новая конструкция прибора для восстановления, дающая возможность вести р-цию в более разб. р-рах II. Прибор состоит из нескольких ступенчато расположенных К для восстановления, соединенных между собой; поступающий в 1-ю К 10—20%-ный водн. р-р II проходит последовательно через все К, в каждой К в одинаковых условиях идет непрерывный процесс электровосстановления II с высоким к. п. д. электрич. тока. Предлагаемый способ может удовлетворять условиям промышленного произ-ва. В прибор, состоящий из четырех электролизных К, вводят каждый час по 20 *л* водн. р-ра II с конц-ией 12 *г* II в 100 *мл*, ведут р-цию при плотности тока 3 $а/дм^2$, пропуская 150 *а-ч*; каждый час из последней К выпускают 19,5 *л* электролита, который охлаждают и фильтруют, получают 1 *кг* кристаллич. 90%-ной I, концентрированием маточного р-ра получают 1,5 *кг* 95%-ной I. В прибор, состоящий из 10 последовательных К, вводят каждый час по 30 *л* водн. р-ра II с конц-ией 20 *г* II в 100 *мл*, при плотности тока 2,5 $а/дм^2$, пропускают 150 *а-ч*; каждый час выпускают 29 *л* электролита, отфильтровывают 4,95 *кг* I, из маточного р-ра выделяют 2,5 *кг* I. Приведены схема и описание прибора. В. Каратаев

61638 П. Выделение двуосновных кислот. **Мива, Уэно** (二鹽基酸の分離法. 三輪一郎, 上野喜一郎) [東洋高圧工業株式會社, Тоё коацу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5519, 2.09.54

При получении двуосновных к-т (I) окислением ненасыщ. жирных к-т 80%-ной HNO_3 для выделения I применяют перегонку с водяным паром, отгоняя одноосновную к-ту и HNO_3; при этом, несмотря на повторную перегонку, остающаяся I содержит $>15\%$ HNO_3. Предлагается новый способ выделения I из образующегося в результате окисления р-ра I в 60%-ной HNO_3, заключающийся в добавлении к этому р-ру щелочи или NH_3 для нейтр-ции HNO_3 и затем прибавлении 20—50%-ной H_2SO_4, причем происходит выделение кристаллич. I. Поддерживая в р-ре соотношения: 20—40% азотнокислой соли, 0—30% сернокислой соли и 5—20% H_2SO_4, достигают того, что растворимость I становится $\leqslant 0,1$—0,5%, поэтому основное кол-во I выпадает в осадок. 100 *г* олеиновой к-ты окисляют 80%-ной HNO_3, отделяют маслянистую часть и в 100 *г* полученного 60%-ного р-ра HNO_3, содержащего I, пропускают NH_3 до полной нейтр-ции HNO_3; к вязкому р-ру прибавляют 30 *мл* 30%-ной H_2SO_4, р-р становится прозрачным, выпавшие кристаллы, состоящие из 6 ч. азелаиновой и 4 ч. пробковой к-ты, перекристаллизовывают из воды, получают 11,4 *г* I. 100 *г* смеси олеиновой и линолевой к-т окисляют, удаляют маслянистую часть при нагревании, в 100 *г* полученного р-ра I в 60%-ной HNO_3 пропускают NH_3 (20 *г*, до полной нейтр-ции HNO_3), к вязкому р-ру прибавляют 60 *г* 20%-ной H_2SO_4, получают 11,3 *г* кристаллов, содержащих 60% азелаиновой и 40% пробковой к-ты. В. Каратаев

61639 П. Улучшенный метод выделения дикарбоновых кислот. **Мива, Уэно** (二鹽基酸の分離法の改良. 三輪一郎, 上野喜三郎) [東洋高壓工業株式會社,

Тоё коацу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5520, 2.09.54

Для выделения дикарбоновых к-т (ДК), полученных окислением ненасыщ. жирных к-т конц. HNO_3, обычно применяют перегонку с водяным паром, которая не дает полного выделения чистых ДК. Предлагается улучшенный метод выделения ДК, основанный на том, что растворимость ДК в HNO_3 сильно снижается при прибавлении H_2SO_4. К полученному после окисления р-ру ДК в $\sim 60\%$-ной HNO_3, после отделения масла, состоящего из одноосновных к-т, оксикислот и других продуктов р-ции, прибавляют конц. H_2SO_4 и нагревают до 80—150°, при этом отгоняют основное кол-во конц. HNO_3 (при условии, что р-р не содержал $> 40\%$ воды), получают сернокислый р-р ДК, из которого ДК легко выпадают. Если понизить кислотность р-ра добавлением щелочи или NH_3, то растворимость ДК становится $\leqslant 0{,}2$ *г* в 100 *г* р-ра. 100 *г* олеиновой к-ты окисляют 4-кратным кол-вом 70%-ной HNO_3 и отделяют масло. К р-ру ДК в 63%-ной HNO_3 прибавляют 300 *г* 93%-ной H_2SO_4 и нагревают до 80—130°; отгоняют 200 *г* 100%-ной HNO_3 (выход 73%), затем прибавляют горячую воду и перемешивают 2 часа. После охлаждения р-ра выпадают кристаллы ДК; понижают кислотность пропусканием NH_3, добавляют 300 *мл* воды, отфильтровывают 34,5 *г* ДК (смесь 6 ч. азелаиновой к-ты и 4 ч. пробковой к-ты). Из масла, отделенного ранее, выделяют еще 11 *г* ДК. В. Каратаев

61640 П. Разделение и очистка дикарбоновых кислот. Мива, Уэно (粗二鹽基酸の分離精製法. 三輪一郎, 上野喜三郎) [東洋高左工業株式會社, Тоё коацу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5521, 2.09.54

Предложен способ разделения смеси азелаиновой к-ты (I) и пробковой к-ты (II), полученных окислением ненасыщ. жирных к-т, конц. HNO_3. Способ основан на различной растворимости I и II в органич. р-рителях. При нагревании I и II растворимы в CH_3COOH, но при охлаждении р-ра выпадает большая часть II и немного I; из маточного р-ра после отгонки CH_3COOH, обработки водой и отделения масла также выделяется смесь кристаллич. I и II. Обрабатывая полученную смесь кристаллов I и II C_6H_6, C_5H_5Cl, CCl_4, $CHCl_3$ и другими углеводородами или хлорзамещ. углеводородами, извлекают I, тогда как II остается в виде кристаллов. Разделенные таким путем дикарбоновые к-ты очищают кристаллизацией из воды. Нагревают 20 *г* неочищ. смеси, содержащей 54% I и 46% II, кислотное число (КЧ) 622,5, 100 *г* 89%-ной CH_3COOH, горячий р-р фильтруют, при охлаждении фильтрата выпадает 7,75 *г* кристаллич. смеси ст. пл. 131—138°, КЧ 641,4, содержание II 93%, I 7%; от маточного р-ра отгоняют CH_3COOH, остаток обрабатывают 30 *мл* кипящей воды, удаляют масло, из водн. слоя выделяют I. Соединяют полученные кристаллы I и II и растворяют при перемешивании и т-ре 50° в 100 *мл* C_6H_6, отфильтровывают 8,8 *г* II, КЧ 644,6, бензольный р-р перегоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из воды, получают 9,9 *г* I, КЧ 596,5. В. Каратаев

61641 П. Регенерация азотной кислоты в производстве адипиновой кислоты (Recovery of nitric acid) [Du Pont Co. of Canada. Ltd]. Англ. пат. 738393, 12.10.55

HNO_3 (I) регенерируют из остатка от произ-ва $HOOC(CH_2)_4COOH$, получаемой окислением I смеси циклогексанона и циклогексанола. Для этого жидкий остаток вводят в пленке во внутреннюю часть трубы, обогреваемой через рубашку до необходимой т-ры (напр., 195—198°) для практически полного испарения воды и I; расплавленный остаток выводят через трубопровод и выливают на охлаждаемый барабан. Пары воды и I направляют в холодильник. Для облегчения удаления I во внутреннюю часть указанной трубы противотоком может быть введен пар. Приведены схема аппарата и таблицы результатов, полученных при различных размерах трубы, т-рах рубашки, скоростях подачи и кол-вах вводимого пара. Оптимальные размеры трубы: длина 6—9 *м*, внутренний диам. $\sim$ 20 *см*. В. Уфимцев

61642 П. Способ получения гидразида малеиновой кислоты. Амацу, Карасава (マレイン酸ヒドラヂッドの製造法. 天津秀雄, 唐澤敏朗) [日產化學工業株式會社, Ниссан кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7208, 10.010.55

Гидразид малеиновой к-ты (I) получают кипячением малеинового ангидрида (II) с минер. солями гидразина в кислой среде до превращения первоначально образующихся в-в кислого характера в нейтр. I. Из 8 *г* NaOH, 26 *г* 98%-ного гидразинсульфата и 200 *мл* воды получают р-р дигидразинсульфата; его нагревают до 50—60° и прибавляют 19,6 *г* 99,8%-ного II, суспензию кипятят 60 мин., охлаждают до 20°, отфильтровывают и сушат, выход 98,6%-ного I 20 *г* (89,8%). К р-ру 34,3 *г* 99,8%-ного $NH_2NH_2 \cdot HCl$ в 150 *г* воды при 50—60° при перемешивании прибавляют 49 *г* 99,8%-ного II, кипятят 15 мин., прибавляют 4 *г* 38%-ного р-ра NaOH и кипятят 5 мин., получают 49,6 *г* 97,6%-ного I, выход 88%. С. Петрова

61643 П. Устройство для предварительного подогрева аммиака при производстве синильной кислоты. Кронахер, Хёгер (Vorrichtung zum Vorwärmen von Ammoniak bei der Blausäuresynthese aus Ammoniak und z. B. Kohlenoxyd. Kronacher Hermann, Höger Herwig) [Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 953068, 29.11.56

При произ-ве HCN из NH_3 и CO реакционные газы пропускают через лежащие друг над другом слои катализатора (К), напр. Al_2O_3; каждый контактный аппарат соединен с камерой для предварительного подогрева с керамич. стенками, в которой реакционные газы нагревают почти до т-ры р-ции. Поэтому выходы HCN зависят не только от применяемого К, но сильно снижаются вследствие разложения NH_3 при предварительном подогреве. Предлагаемое устройство для подогрева отличается тем, что стенки камеры выполнены с покрытием из Cu- или металла или металлич. соединения, применяемого в качестве К. Благодаря этому в камере для подогрева уже начинается р-ция с образованием HCN и в значительной степени снижается разложение NH_3. В качестве покрытия можно применять $Cu(NO_3)_2$, которая в процессе работы разлагается и восстанавливается до металлич. Cu, или Al соли, разлагающейся до Al_2O_3. В. Уфимцев

61644 П. Получение гуанидина. Марш (Preparation of guanidine. Marsh Nat H.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 517303, 11.10.55

Сульфат гуанидина получают р-цией ~ 3 молей мочевины с 1 молем триаммонийнитридтрисульфата при 190—255° (225—235°) и выделением продукта р-ции. И. Шалавина

61645 П. Способ получения солей гуанидина из роданида гуанидина. Гроскинский, Тюрауф, Умбах (Verfahren zur Herstellung von Guanidinsalzen aus Guanidinrhodanid. Grosskinsky Otto, Thürauf Elfriede, Umbach Helmut) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 6.12.56

Роданид гуанидина (I, гуанидин) смешивают с органич. р-рителем, в котором получаемая соль I плохо растворима, и обрабатывают соответствующей к-той. Полученную соль отделяют, а оставшийся в р-ре HSCN нейтрализуют NH_3; образующийся NH_4SNC (II) может

быть использован для получения роданида I. 100 ч. I смешивают с 200 ч. *н*-C_3H_7OH; основная часть роданида I переходит в р-р. К смеси при охлаждении до т-ры ~ 20° прибавляют 87 ч. HNO_3 (*d* 1,38), полученную соль отделяют и промывают 2 раза по 40 ч. *н*-C_3H_7-OH. Выход нитрата I 98,5 ч. (96%). Фильтрат нейтрализуют 15 ч. NH_3. После испарения 25% р-рителя и охлаждения получают 49 ч. II. Испаряя маточный р-р досуха, получают еще 15 ч. II, загрязненного 4 ч. нитрата I. 100 ч. роданида I смешивают с 200 ч. циклогексилацетата и при т-ре ~ 20° пропускают HCl-газ. Поглощается 35 ч. HCl. Хлорид I отделяют и промывают 2 раза по 35 ч. циклогексилацетата. Выход 78 ч. (98%). Нейтр-цией фильтрата и испарением р-рителя получают II, выход ~ 100%. Б. Дяткин

61646 П. Способ получения цианамида или дициандиамида. Шмитт, Дистельдорф (Verfahren zur Herstellung von Cyanamid bzw. Dicyandiamid. Schmitt Karl, Disteldorf Josef) [Bergwerksgesellschaft Hibernia A.-G.]. Пат. ФРГ 953253, 29.11.56

Цианамид свинца $PbCN_2$ при т-ре ≥ 50° обрабатывают в стехиометрич. соотношении р-ром $(NH_4)_2CO_3$, причем образуется $PbCO_3$, который действием NH_3 с добавкой CO_2 может быть снова переведен в $PbCN_2$, и цианамид, полимеризующийся при нагревании в дициандиамид. Смесь 124 *г* $PbCN_2$, 50 *г* $(NH_4)_2CO_3$ и 150 *мл* воды нагревают до 50° в течение 6 мин., фильтруют, промывают 100 *мл* воды (т-ра 50°) и фильтрат нагревают до 100°. После охлаждения ледяной водой выпавший осадок дициандиамида промывают холодной водой и сушат при 110°, т. пл. 207°, выход 18,5 *г* (87%). Если фильтрат не нагревать, а упарить в вакууме, то можно получить цианамид. При нагревании 124 *г* $PbCN_2$, 48 *г* $(NH_4)_2CO_3$ и 250 *мл* воды в автоклаве до 70° в течение 15 мин. выход дициандиамида 94%. Приведены еще 2 примера. Б. Дяткин

61647 П. Получение N,N-диаллилмочевины. Милионис, Адамс (Preparation of N,N-diallyl urea. Milionis Jerry Peter, Adams Pierrepont) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2734083, 7.02.56

N,N-диаллилмочевину (I) получают двумя способами: р-цией эквимол. кол-в галоидгидрата диаллиламина с цианатом щел. металла при 20—35° и гидролизом диаллилцианамида минер. к-той (H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4) при 50—100° в течение ≤ 1 часа. Так, 140,4 ч. диаллиламина медленно добавляют к смеси 150 ч. 37%-ной HCl и 150 ч. воды, после чего при 25—35° вводят р-р 125 ч. KOCN в 150 ч. воды, отделяют органич. слой, оставляют его на 12 час. при 20—25°, охлаждают до 5°, отфильтровывают кристаллы, которые после сушки в вакууме над H_2SO_4 растворяют в C_2H_5OH, фильтруют, выпаривают и сухой остаток высушивают. Выход неочищ. I 83,7%, т. пл. 62—64°. 244 ч. диаллилцианамида вводят в р-р 200 ч. 98,6%-ной H_2SO_4 в 190 ч. воды с такой быстротой, чтобы т-ра была 93—97° (продолжительность операции 14 мин.), смеси дают охладиться до 78°, после чего ее быстро охлаждают до ~10°, нейтрализуют 32,7%-ным водн. NaOH, поддерживая т-ру 20—30°, затем отфильтровывают кристаллы, которые сушат на воздухе. Фильтрат охлаждают до 5°, отделяют кристаллы, которые вместе с ранее выделенными растворяют в толуоле при 45° и р-р охлаждают до 10°. Выход I 167 ч. (82,7%), т. пл. 67,5—68°. Продукт находит применение в пром-сти синтетич. смол, а также в качестве промежуточного в-ва для произ-ва N,N-диаллил-N'-метилмочевины, применяемой в текстильной пром-сти в качестве агента, сообщающего тканям несминаемость. Я. Кантор

61648 П. Способ производства диметилглиоксима и диацетила. Камлет (Process for the manufacture of dimethylglyoxime and diacetyl. Kamlet Jonas) [National Distillers Products Corp.]. Пат. США 2732404, 24.01.56

Диацетил (I) и диметилглиоксим (II) получают простым и экономичным способом, позволяющим использовать I в качестве промышленного полупродукта, а II для получения комплексных соединений с Ni, Fe, Co, Bi и Pb, являющихся очень прочными и разнообразными по цвету красителями и пигментами, которые можно применять в красках, лаках, эмалях, чернилах, бумажной массе, текстильных изделиях, линолеуме, печатных пастах, композициях пластич. масс и резины. Способ состоит в переоксимировании диацетилмонооксима (III) при 88—125° (100—125°) в присутствии 0,01—10% кислого катализатора (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, HCOOH, $C_6H_5SO_3H$, *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, $C_{10}H_7SO_3H$, $NaHSO_4$, KH_2PO_4, $CH_3COONa{\cdot}CH_3COOH$, кислых ионообменных смол). 202 *г* III и 1 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают в колбе, снабженной колонкой с внешним обогревом, до 100—125°. Нагревание ведут до прекращения выделения паров I (6—8 час.). Получают 62 *г* I, выход 36%, т. пл. 88°. Остаток охлаждают, разбавляют 500 *мл* воды и нейтрализуют по лакмусу водн. NH_3. Перегонкой с паром удаляют непрореагировавший III, который затем выделяют из дистиллата добавлением NaCl; выделяют 40 *г* III (т. пл. 74°), который используют в следующей загрузке. Остаток от перегонки с паром охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают, сушат и получают 83,5 *г* II (36%), т. пл. 237—239°. II можно выделять из реакционной массы в виде количественно образующихся комплексов с тяжелыми металлами путем добавления к смеси (после удаления I и разбавления водой) водорастворимых солей этих металлов. И. Шалавина

61649 П. Получение гексаметилендиаминов (Preparation of hexamethylenediamines) [Du Pont de Nemours and Co.]. Англ. пат. 709441, 26.05.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, 184 (англ.)]

Диамины общей ф-лы $(CH_2)_6(NRR')_2$, где R и R'—H или углеводородные радикалы, получают нагреванием адипинового альдегида с 2—9,9 моля NHRR', растворенных в диоксане или C_6H_6, при 25—150° (70—125°) и давл. ≥ 7 *ат* (35—210 *ат*) в присутствии H_2 и катализатора гидрирования [Co и (или) Ni]. Смесь 18 *г* адипинового альдегида (о методе получения см. англ. пат. 709450, РЖХим, 1956, 44408), 10 *г* жидкого NH_3, 8 *г* CH_3OH и 3 *г* скелетного Ni нагревают 2 часа с H_2 при 110° и 175 *ат*. Перегонкой продукта р-ции выделяют гексаметилендиамин. И. Ш.

61650 П. Получение метилениминов. Андерсон (Preparation of methylenimines. Anderson John Lynde) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2729679, 3.01.56

Метиленимины ф-лы $RR'CHN{-}CH_2$ (I), где R и R'—H, одинаковые или разные углеводородные радикалы, напр. CH_3, C_3H_7, $CH_2{=}CHCH_2$, C_5H_{11}, C_8H_{17}, $C_6H_5CH_2$, циклогексил (если R и R' не являются атомами H, то сумма их C-атомов должна быть ≤ 7), получают пиролизом симметричных гексагидро-1,3,5-тризамещенных триазинов ф-лы $RR'CHNCH_2N(CHRR')CH_2N(CHRR')CH_2$. Пиролиз проводят в аппаратуре, допускающей быстрое нагревание исходного в-ва с последующим охлаждением и выделением продукта р-ции. При пиролизе для улучшения теплопередачи и снижения времени и т-ры р-ции применяют инертный гранулированный материал, содержащий окиси Al, Si и P. Исходное в-во понемногу вводят в пиролизную камеру, нагретую до т-ры > 300° (лучше 400—600°). Т-ра может быть и более высокой (напр., 800° и выше), особенно, когда не применяют материала, служащего пере-

носчиком тепла. Максим. выход продукта получают, если время р-ции составляет несколько минут. I значительно более летучи, чем исходные гексагидротриазины; этим пользуются при выделении I из реакционной смеси. I следует быстро удалять из реакционной массы, конденсировать при низкой т-ре и хранить в виде жидкости, так как иначе они быстро полимеризуются, давая в-ва, содержащие >3 молекул I. Желательно применение инертной атмосферы или высокого вакуума при выделении I. Получающиеся I при относительно низкой т-ре (напр., 20°) полимеризуются в в-ва, отличные от исходных гексагидротриазинов, реагируют с кетенами, с в-вами, образующими четвертичные аммониевые соединения, и другими в-вами. N-метилметиленимин (II) получают пропусканием гексагидро-1,3,5-триметилтриазина (III), который прибавляют по каплям, через слой окисей Al и Si при 425—450° (система находится под вакуумом $< 10^{-4}$ *мм* рт. ст.). Пары, образующиеся в результате пиролиза, проходят через ловушку при —64°, охлаждаются и конденсируются в ловушке при —196° (при колич. превращении исходного в-ва в II в ловушке с т-рой —64° практически не содержится остатка). II получают также пропусканием III в токе сухого N_2 через измельченный кварц при 530—548° и 1 *ата*. При нагревании II до т-ры, близкой к его т-ре плавления (—35°), он самопроизвольно полимеризуется в воскоподобное в-во. При р-ции II (т-ра $\sim$ —80°) с активированной целлюлозой получают аминометилцеллюлозу, содержащую 0,39% N; р-цией II с кетеном при —80° получают продукт присоединения I молекулы кетена к 1 молекуле II; р-цией II с CH_3J в эфирном р-ре получают четвертичное аммониевое соединение, в котором на 2 молекулы имина приходится 1 молекула CH_3J. Пиролизом соответствующих гексагидротриазинов получены N-этилметиленимин, т. пл. —132,5°, N-изопропилметиленимин, т.пл. —99°, N-изоамилметиленимин, т. пл.—141°, а также N-бензил-, N-изооктил-, N-циклогексил-, N-бутил- и N-(2-бутиламил)-метиленимины. Из гексагидро-1,3,5-триоктилтриазина и гексагидро-1,3,5-трибутилтриазина были получены соответствующие I.

И. Шалавина

61651 П. Способ производства 1,4-дицианбутилена (Process for manufacturing dicyanobutene) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.]. Англ. пат. 732863, 29.06.55; 739816, 2.11.55

В способе произ-ва 1,4-дицианбутилена-2 (I) р-цией дихлорбутиленов [1,4-дихлорбутилена-2 (II), 3,4-дихлорбутилена-1 (III) или их смеси] с HCN, образующимся в процессе р-ции из NaCN в кислом водн. р-ре, содержащем Cu^{1+}-соединения в качестве катализатора (К), удаляют из водн. фазы Fe^{2+} добавлением к р-ру катионов Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} или Fe^{3+}, которые берут в виде хлоридов этих металлов, выдерживанием смеси при 0—100° и pH 4,0—6,5. При этом выпадает шлам (Ш), который содержит образующийся ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$; Ш отделяют. Напр., к р-ру Cu_2Cl_2 в воде, нагретому до 80—85°, прибавляют водн. HCl до pH 5,0, а затем смесь II и III. К полученной смеси добавляют NaCN, содержащий следы $Fe(CN)_2$, с такой скоростью, чтобы поддерживать указанную величину pH. Для нейтр-ции Na_2CO_3, присутствующей во взятом для р-ции NaCN, дополнительно вводят водн. HCl. Продукт р-ции экстрагируют C_6H_6, экстракт моют водой, промывные воды соединяют с водн. слоем, полученным из р-ции. Водн. р-р обрабатывают р-ром соли, дающей указанные выше катионы, напр. водн. р-ром $FeCl_3$; образующийся Ш отфильтровывают. Фильтрат экстрагируют C_6H_6 для удаления остатков I и доводят pH водн. р-ра до 1,7 добавлением водн. HCl, образующийся Ш содержащий $Cu_2(CN)_2$, отделяют, концентрируют, добавляют свежую Cu_2Cl_2 и р-р NaCN для растворения К. Приготовленный р-р служит для следующего цикла цианирования (пат. 732863). Усовершенствование произ-ва I р-цией II, III или их смеси с HCN, образующейся в этой реакционной смеси из NaCN, в жидкой водн. кислой среде, в присутствии растворенного Cu^{+1}-соединения в качестве К состоит в том, что из жидкой водн. Cu-содержащей фазы удаляют $F_2[Fe(CN)_6]$ (IV) понижением pH водн. фазы до такой величины, чтобы практически все IV выпало в осадок вместе с образующимся Ш. Смешивают по крайней мере часть Ш с таким кол-вом цианида щел. металла, чтобы оно было достаточным для растворения $Cu_2(CN)_2$, причем часть I остается нерастворенной. Отделяют жидкую фазу от оставшегося Ш. pH жидкой фазы понижают до 1,0—2,5 (лучше 1,7), образующийся Ш, содержащий Cu, концентрируют, удаляя из него жидкость, и смешивают его с таким кол-вом водн. NaCN, чтобы pH увеличился до 4,0—4,5, при этом $Cu_2(CN)_2$ переходит в р-р, а часть ферроцианида остается нерастворенной. Жидкую фазу отделяют от оставшегося Ш и возвращают в реактор, в котором происходит р-ция дихлорбутилена с HCN. Сконцентрированный Ш для окончательной очистки от ферроцианида может быть обработан соединениями, содержащими ионы Mn, Cd, Cu^{2+}, Fe^{3+} (см. выше). Ионы вводят в смесь непосредственно до отделения жидкой фазы от Ш при pH 4,0—4,5. Оптимальная т-ра в отсутствие Mn 50—80°, в присутствии Mn 0—100° (лучше 20—40°). Водн. слой, полученный после экстракции C_6H_6 продуктов р-ции дихлорбутиленов и HCN, подкисляют до pH 1,7; выпавшие в осадок $Cu_2(CN)_2$ и $Cu_4[Fe(CN)_6]$ отфильтровывают. К осадку добавляют NaCN (до pH 4,5); нерастворившийся I удаляют. Оставшуюся жидкость, содержащую растворенную Cu, можно использовать в процессе цианирования. Если NaCN добавлять до pH 10, то растворяется весь ферроцианид. После добавления NaCN к осадку до pH 4,5 можно ввести $MnCl_2$ для осаждения оставшегося в р-ре ферроцианида (пат. 739816).

И. Шалавина

61652 П. Способ получения простых эфиров динитрила β-оксиадипиновой кислоты. А д а м (Verfahren zur Herstellung von Äthern des β-Oxyadipinsäuredinitrils. A d a m K a r l) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 953794, 6.12.56

Простые эфиры динитрила β-оксиадипиновой к-ты общей ф-лы $NCCH_2CH(OR)CH_2CH_2CN$ (R — алкильный остаток) получают присоединением к динитрилу дигидромуконовой к-ты (I) органич. оксисоединений в присутствии щел. катализаторов в водн. среде. К р-ру 106 ч. I в 210 ч. CH_3OH и 30 ч. воды при размешивании прибавляют 0,5 ч. 50%-ного водн. NaOH, нагревают при размешивании 2 часа при 50—60° и отгоняют воду и избыток CH_3OH; перегонкой остатка выделяют динитрил β-метоксиадипиновой к-ты, выход 94,5%, т. кип. 120°/0,4 *мм*. Аналогично из 106 ч. I, 250 ч. C_2H_5OH, 30 ч. воды и 0,5 ч. 50%-ного NaOH (4 часа, $\sim$ 30°) получают динитрил β-этоксиадипиновой к-ты, выход 94,8%, т. кип. 138°/0,5 *мм*; из 106 ч. I, 94 ч. фенола, 30 ч. воды и 1 ч. 50%-ного NaOH (5 час., 80°) — динитрил β-феноксиадипиновой к-ты, выход 84,5%, т. кип. 180—185°/0,1 *мм*; из 106 ч. I, 45 ч. бутандиола-1,4, 30 ч. воды и 0,5 ч. 50%-ного NaOH (4 часа, 55°) — $[(NCCH_2)(NCCH_2CH_2)CHOCH_2CH_2]_2$, выход 91,5%; из 106 ч. I, 116 ч. диацетонового спирта, 30 ч. воды и 0,5 ч. 50%-ного NaOH (6 час., 75°) — $(H_3C)_2CH$-$(CH_2COCH_3)OCH(CH_2CN)(CH_2CH_2CN)$, выход 78,5%, т. кип. 175—182°/0,2 *мм*. Полученные эфиры пригодны для получения пластич. масс.

В. Уфимцев

61653 П. Метод получения 2-оксиметилбутилен-3-нитрила и димера 2-цианопрена. П р а й с (Method of preparing 2-hydroxy-methyl-3-butenonitrile and the dimer of 2-cyanoprene. P r i c e C h a r l e s C.)

[The General Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2735863, 21.02.56

Способ получения промежуточных соединений, способных легко превращаться в 2-цианбутадиен, из доступных материалов [напр., аллилцианида (I) или замещ. аллилцианидов и CH_2O] состоит в том, что исходные в-ва нагревают при 120—200° (лучше 130—170°) и давлении, при котором реагенты в указанном температурном интервале остаются в жидкой фазе (1—20 *ат*). При р-ции $RCH=C(R')CH_2CN$ (где R — H, алкил с 1—4 атомами C или арил; R' — H, CH_3, C_2H_5 или C_3H_7) и CH_2O или в-ва, образующего CH_2O, напр. параформальдегида, образуются $RCH=C(R')CH(CH_2OH)CN$ (**II**) и $RCH==C(R')C(=CH_2)CN$ (**III**), получающийся в результате дегидратации **II**. В процессе р-ции **III** димеризуется в $RCH=C(R')\underline{C(CN)CH(R)C(R')=C(CN)CH_2CH_2}$ (**IV**). В результате этой р-ции получают смесь **II** и **IV**, соотношение которых меняется в зависимости от времени р-ции (кол-во **IV** возрастает при увеличении времени процесса). Соотношение исходных в-в 1 : 5 — 5 : 1. Смесь продуктов р-ции, содержащую, кроме целевых в-в, некоторое кол-во непрореагировавшего CH_2O и смолы, разделяют перегонкой. В автоклаве из нержавеющей стали нагревают при 150° и встряхивании в течение 4 час. эквимолярные кол-ва **I** и параформальдегида. Продукт р-ции перегоняют в вакууме, получают 27,8% (считая на вошедший в р-цию **I**) **II** (R и R' — H; $n^{25}D$ 1,4642; d_4^{25} 1,008), 53,7% **IV** (R и R' — H; т. пл. 54,5°; т. кип. 144°/2 *мм*; $n^{25}D$ 1,5012) и 18,5% смолы. При увеличении времени р-ции до 30 час. получают 15% **II**, 44,5% **IV** и 40% смолы. Нагреванием в течение 4 час. при 170° и сильном встряхивании эквимолярных кол-в параформальдегида и металлилцианида получают 2-оксиметил-3-метилбутилен-3-нитрил и димер 2-метил-3-цианбутадиена-1,3. Аналогично реагируют γ-метил-, γ-этил-, β-фенил-, γ-фенилаллилцианиды. **I** получают р-цией $CH_2=CHCH_2Cl$ с цианидом металла, напр. $Cu(CN)_2$.

И. Шалавина

61654 П. Получение α-натрийформил-β-алкоксипропионитрила. Т а к а м и с а в а (α-ソヂオフオルミル-β-アルコキシプロピオニトリルの製法。高見澤映) [鹽野義製薬株式會社, Сионоги сэйяку кабусики кайся] Японск. пат. 3924, 9.6.55

α-Натрийформил-β-алкоксипропионитрил (**I**), являющийся промежуточным продуктом при синтезе витамина B_1, получают из акрилонитрила (**II**). Р-цией **II** с алкилформиатом и металлич. Na получают **I** ф-лы $ROCH_2C(CN)=CHONa$, при алкилировании **I** получают *цис*-или *транс*-изомеры α-алкоксиметилен-β-алкоксипропионитрила, которые р-цией с ацетамидином могут быть превращены в 2-метил-4-амино-5-ацетиламинометилпиримидин (**III**) или 2-метил-4-амино-5-алкоксиметилпиримидин. К 5 *г* Na в C_6H_6 добавляют 0,5 *г* абс. спирта и при перемешивании и охлаждении прибавляют смесь 11 *г* **II** и 15 *г* этилформиата (**IV**), после 6-часового перемешивания при 40° добавляют смесь 5 *мл* C_2H_5OH и 4 *мл* CH_3OH, затем при охлаждении прибавляют 26 *г* диметилсульфата (**V**), перемешивают 4 часа при 50°, фильтруют, фильтрат промывают водой, высушивают и перегоняют в вакууме. Получают 18 *г* *цис*-α-метоксиметилен-β-этоксипропионитрила (**VI**), т. кип. 103—104°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4580; по кол-ву полученного **VI** выход **I** 64,3%. К 5 *г* Na в 100 *мл* C_6H_6 прибавляют 11 *г* **II**, 15 *г* **IV** и 26 *г* **V**; после окончания метилирования добавляют 15 *мм* 50%-ного водн. NaOH, перемешивают 6 час. при 20—30°, из бензольного р-ра выделяют 19 *г* *транс*-метоксиметилен-β-этоксипропионитрила (**VII**), т. кип. 94—96°/3 *м*, $n^{20}D$ 1,4300, выход **I** 69%; р-цией **VII** с ацетамидином получают **III**. К 5 *г* Na в C_6H_6 прибавляют при перемешивании и охлаждении смесь 11 *г* **II** и 15 *г* **IV**, перемешивают 6 час. при 40°, после чего отфильтровывают 21 *г* гигроскопичного **I** (R — C_2H_5), метилированием из него получают **VI** или **VII**. Из 5 *г* Na в C_6H_6, 11 *г* **II** и 12 *г* метилформиата получают 18 *г* **I** (R — CH_3), метилированием которого с помощью **V** получают *цис*-α-метоксиметилен-β-метоксипропионитрил, т. кип. 105—107°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4565. К 5 *г* Na в C_6H_6 прибавляют смесь 11 *г* **II** и 18 *г* пропилформиата, перемешивают 6 час. при 40°, отфильтровывают 22 *г* **I** (R — C_3H_7), при метилировании которого получают *цис*-α-метоксиметилен-β-пропоксипропионитрила, т. кип. 104—107°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4575.

В. Каратаев

61655 П. Способ стабилизации нитрилов алифатических β-кетокарбоновых кислот. Э с т е р л и н (Verfahren zur Stabilisierung von aliphatischen β-Ketocarbonsäurenitrilen. O e s t e r l i n M a n f r e d) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 954242, 13.12.56

Легко полимеризующиеся нитрилы алифатич. β-кетокарбоновых к-т стабилизуют путем добавки небольших кол-в хлорангидридов к-т (CH_3COCl, $SOCl_2$, PCl_3, PCl_5, $POCl_3$), причем после перегонки стабильность нитрилов сохраняется независимо от соотношения т-р кипения нитрила и стабилизатора. Напр., к эфирному или бензольному р-ру бутирилацетонитрила после кратковременного высушивания над Na_2SO_4 добавляют $SOCl_2$ (1 *мл* на 1 моль) и оставляют на 24 часа. Р-р сливают с образующейся в небольшом кол-ве вязкой смолы, р-ритель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Полученный нитрил имеет т. кип. 85—90°/2 *мм* и является вполне стабильным.

Б. Дяткин

61656 П. Способ получения содержащих серу дикарбоновых кислот или их солей. Х а у с м а н, Г р е ф и н г е р (Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren oder deren Salzen. H a u s s m a n n H a n s, G r ä f i n g e r G e r h a r d) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 917665, 9.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 11690 (англ.)]

Лактоны или лактоноподобные соединения, содержащие ароматич. радикалы, обрабатывают сульфидами щел. или щел.-зем. металлов и S; получают соответствующие дикарбоксилаты, которые превращают в свободные дикарбоновые к-ты подкислением неорганич. к-той в водн. или спирт. среде. Указанные в-ва применяются как промежуточные продукты в произ-ве мягчителей или искусств. смол. 475 ч. 70%-ного Na_2S_2 добавляют порциями к 1200 ч. γ-бутиролактона в 1700 ч. кипящего C_4H_9OH. Смесь кипятят 3—4 часа, выливают в 4000 ч. воды, удаляют C_4H_9OH, очищают водн. р-р животным углем, обрабатывают 1100 ч. 36%-ной HCl при 0—10°. Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают в вакууме. Получают 1062 ч. 96%-ной дитиодимасляной к-ты, т. пл. 107° (из C_6H_6), которая при нагревании с S в течение 4—5 час. (150—160°) дает тритиодимасляную к-ту. Этерификацией дитиодимасляной к-ты C_4H_9OH получают ее дибутиловый эфир, который нагреванием с S при 150—160° переводят в дибутиловый эфир тритиодимасляной к-ты.

И. Шалавина

61657 П. Способ получения винилсульфофторида. Ш е р е р, Ш е х е р (Verfahren zur Herstellung von Vinylsulfofluorid. S c h e r e r O t t o, S c h ä c h e r F r i t z) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 952803, 22.11.56

Винилсульфофторид (**I**) получают нагреванием β-хлорэтансульфогалогенидов (сульфохлоридов или сульфофторидов) с безводн. порошкообразными фторидами щел. металлов, в автоклаве или при атмосферном давлении. Напр., в стальном сосуде, снабженном мешалкой и обратным холодильником, смешивают 1465 *г* β хлорэтансульфофторида с 1750 *г* сухого KF, причем т-ра поднимается до 70—80°, и затем нагревают

смесь при перемешивании 1 час при 120°. После этого, предпочтительно в небольшом вакууме, отгоняют образовавшийся I. После повторной перегонки получают 889 *г* I, выход 81%. С хорошим выходом получают I при нагревании 200 *г* KF и 165 *г* β-хлорэтансульфохлорида при 130° в течение 0,5 часа. I—бесцветная жидкость с т. кип. 119°/760 *мм*, сильный лакриматор, применяется для полимеризации и сополимеризации.

Б. Дяткин

61658 П. Способ получения серусодержащих соединений. Вебер, Леймюллер (Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Verbindungen. Weber Heinrich, Leimüller Aloys) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 902009, 18.11.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 5, 3244 (англ.)]

Доп. к пат. ФРГ 891391 (см. РЖХим, 1956, 30748). α,β-Ненасыщенные нитрилы обрабатывают органич. в-вами, содержащими SH-группу в присутствии реагентов, обладающих основными свойствами. Полученные тиоэфиры нитрилов омыляют до соответствующих тиоэфиров карбоновых к-т. 265 ч. $CH_2=CHCN$ прибавляют по каплям к р-ру 0,5 ч. Na в 450 ч. C_4H_9SH 30 мин. при перемешивании и 35—40°. Перемешивание продолжают 30 мин., смесь нейтрализуют H_3PO_4 и фракционированием выделяют 700 ч. $C_4H_9SCH_2CH_2CN$, т. кип. 117°/3 *мм*, d_{20} 0,9573. Омыление нитрила 74%-ной H_2SO_4 при 130—140° приводит к $C_4H_9SCH_2CH_2COOH$, т. кип. 113—114°/0,01 *мм*, d_{20} 1,0452. Аналогично из $CH_2=C(CH_3)CN$ и C_4H_9SH получают $C_4H_9SCH_2CH(CH_3)COOH$, т. кип. 128/1 *мм*, d_{20} 0,969. М. К.

61659 П. Комбинирование процессов осернения и адсорбции сероводорода (Combination sulphurization hydrogen sulphide adsorption process) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 714584, 1.09.54 [Petroleum, 1955, 18, № 1, 27 (англ.)]. Доп. к англ. пат. 696439 и 712618 (РЖХим, 1956, 23526 и 1955, 56324)

H_2S, выделяющийся при осернении ненасыщ. углеводородов, пропускают через псевдоожиженный слой из частиц окиси железа (I), при этом H_2S разлагается и выпавшая элементарная S адсорбируется I. Насыщ. серой I возвращают в аппарат для осернения, где в присутствии катализатора, осажденного на инертном носителе, адсорбированная S реагирует с осерняемым органич. материалом, напр. терпенами, а регенерированную I направляют в адсорбер H_2S. Н. Путов

61660 П. Производство тиокарбогидразида. Аудрит, Киппур (Manufacture of thiocarbohydrazide. Audrieth Ludwig F., Kippur Perry R.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 517894, 25.10.55

Реакцией CS_2 с H_2NNH_2 синтезируют дитиокарбазинат гидразиния ф-лы $H_2NNHC(=S)SH \cdot N_2H_4$ (I). Водн. р-р I в присутствии растворенного N_2H_4 кипятят ≥ 1 часа (т-ра смеси ~ 95°), при этом от I отщепляется H_2S и образуется тиокарбогидразид ф-лы $(H_2NNH)_2C=S$ (II). Р-р охлаждают, II отфильтровывают. Усовершенствование этого метода состоит в том, что несколько раз чередуют кипячение р-ра (при поддержании N_2H_4 в растворенном состоянии) с его охлаждением и удалением II из сферы р-ции. И. Шалавина

61661 П. Способ получения β-амино-или β-алкиламиноадипиновых кислот. Такаги, Итикава (β-アミノ又は β-アルキルアミノ—アヂピン酸の製造方法高木鋭一，市川公)[三菱化成工業株式會社，Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5772, 18.08.55

Указанные к-ты получают гидролизом соответствующего β-амино-или β-алкиламиноадипонитрила. 4 *г* β-аминоадипонитрила (т. кип. 157°/1 *мм*) и 11,5 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ кипятят ~1 час, разбавляют водой, нагревают до кипения и осаждают избыточный Ba обработкой CO_2, $BaCO_3$, отфильтровывают и упариванием фильтрата получают вязкую моно-Ba-соль I (I=β-аминоадипиновая к-та). Эту соль растворяют в воде, прибавляют H_2SO_4 до pH 5, отфильтровывают $BaSO_4$ и упариванием выделяют 1,5 *г* I, т. пл. 189° (разл., из воды); аналогично получена β-бензоиламиноадипиновая к-та, т. пл. 207°. 10,6 *г* 1,4-дицианбутилена-1,70 *мл* 30%-ного водн. NH_2CH_3 и 50 *мл* 95%-ного CH_3OH обрабатывают несколько дней в автоклаве при 20°, избыток NH_2CH_3 и легко летучие в-ва отгоняют, а остаток обрабатывают $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Получают 2,5 *г* β-метиламиноадипиновой к-ты, т. пл. 140° (разл.).

С. Петрова

61662 П. Способ получения ω-аминокислот из ненасыщенных жирных кислот. Оцуки, Функабаси (不飽和脂肪酸よりω-アミノ酸の製造方法.大槻慶.舟橋英哉)[高砂香料工業株式會社，Такасаго карё коге кабусики кайся]. Японск. пат, 8417, 21 12.54

Предлагается способ получения ω-аминокислот (I) из природных ненасыщ. жирных к-т (II), которые превращают в озониды (III), при разложении III в присутствии восстановителей можно выделить альдегиды (IV) и альдегидокислоты (V). Последние превращают в альдоксимы, при восстановлении которых образуются I; V могут быть превращены в I также действием NH_3 и H_2 в присутствии Ni-катализатора при повышенных давлении и т-ре. При озонировании эфиров II и разложении озонидов аналогичным путем могут быть получены эфиры I, которые могут служить для получения полиамидов. Озонирование II проводят при невысокой т-ре в присутствии органич. р-рителей или в водн. щел. р-рах. Разложение III производят в присутствии восстановителей (соли сернистой к-ты, SO_2, Zn и др.), образующиеся IV отгоняют с паром, тогда как V остаются в водн. р-ре; при добавлении NH_2OH образуется оксим V, который восстанавливают в I с помощью амальгамированного Al. 1 *кг* олеиновой к-ты (VI) нейтрализуют 10%-ным NaOH, пропускают озонированный воздух (ОВ) в кол-ве, соответствующем 170 *г* чистого O_3, при 30—80°, охлаждают, отделяют масло, к водн. слою прибавляют р-р 190 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 190 *мл* воды, прибавляют H_2SO_4 до pH 4, отфильтровывают 350 *г* $HOOC(CH_2)_7CH=NOH$ (VII), т. пл. 109° (из воды). 350 *г* VII растворяют в 1000 *мл* CH_3OH, восстанавливают 3 часа при т-ре ~ 20° амальгамированным Al (из 340 *г* Al и 0,05% $HgCl_2$), прибавляя 380 *мл* воды, выделяют 300 *г* чистой $H_2N(CH_2)_8COOH$ (VIII), хлоргидрат VIII, т. пл. 115—118°. VIII дает полиамид с т. пл. 190—193°. В р-р 1 *кг* метилового эфира VI в равном кол-ве лед. CH_3COOH пропускают ОВ (160 *г* O_3) при т-ре < 15°, разлагают образующийся III добавлением 300 *г* Zn-пыли, фильтрат после удаления CH_3COOH промывают р-ром $NaHCO_3$ и перегоняют, получают $C_8H_{17}CHO$ (IX), т. кип. 78—80°/10 *мм*, и 300 *г* $CH_3OOC(CH_2)_7CHO$ (X), т. кип. 111—112°/3 *мм*, прибавляют к полученному X 390 *г* 21%-ного NH_4OH, 36 *г* скелетного Ni и нагревают 3 часа при 60—90° под давл. H_2 100 *ат*, после отделения Ni жидкость перегоняют, получают 280 *г* $H_2N(CH_2)_8COOCH_3$, т. кип. 115—120°/2 *мм*. В р-р 1 *г* ундециленовой к-ты в 1 *кг* тяжелого нефтяного бензина (нефтяной заменитель скипидара) пропускают ОВ (260 *г* O_3) при т-ре < 15°, к полученному III постепенно прибавляют р-р 1500 *г* Na_2SO_3 в 5 *л* воды, отгоняют CH_2O с паром, жидкость экстрагируют C_6H_6 и выделяют 820 *г* $HOOC(CH_2)_8CHO$, действием NH_2OH и восстановлением амальгамированным Al получают 750 *г* 10-аминокаприновой к-ты (т. пл. 187—188°), из нее готовят полиамид, т. пл. 170—172°. В 1 *кг* рицинолеиновой к-ты пропускают ОВ (165 *г* O_3) при т-ре < 25°, образовавшийся III по каплям прибавляют в 33%-ный водн. р-р 3 *кг* $NaHSO_3$, при-

бавляют H_2SO_4 до pH 2—2,5, нагревают до 40—50°, извлекают IV C_6H_6, экстракт промывают 10%-ным р-ром $NaHCO_3$ и выделяют β-оксинониловый альдегид; к водн. р-ру, содержащему $NaOOC(CH_2)_7CHO$, прибавляют NH_2OH, получают VII, из которого восстановлением получают 275 *г* VIII. Из 1 *кг* смеси II, полученных из жира кашалота, озонированием и дальнейшими р-циями получают 252 *г* VIII, 345 *г* IX и 280 *г* насыщ. к-т с 16 атомами С. Озонированием 1 *кг* II из рисового масла и дальнейшими р-циями получают 280 *г* VIII и 350 *г* смеси IX, C_2H_5CHO, $OHCCH_2CHO$, $C_5H_{11}CHO$ и смесь насыщ. к-т с 16—18 атомами С. Из 1 *кг* касторового масла получают 310 *г* триглицерида VIII, из него получают 265 *г* $H_2N(CH_2)_8COOCH_3$.

В. Каратаев

61663 П. α-Циантиоамиды. Говард (Alpha-cyanothioamides. Howard Edward G.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2733260, 31.01.56

Способ получения в-в общей ф-лы $RR'C(C{\equiv}N)C(=S)NH_2$ (R и R′ — H, одинаковые или различные алкилы, общее число атомов С в которых $\leqslant 4$), являющихся промежуточными соединениями, а также обладающих инсектицидной и фунгицидной активностью, состоит во взаимодействии примерно стехиометрич. кол-в соответствующего динитрила с H_2S при 0—100° (лучше 0—50°). При низких т-рах (от —10 до —60°) р-ция проходит медленно. Р-цию проводят в присутствии жидкого инертного органич. разбавителя (желательно, чтобы он не растворял образующийся продукт). Разбавителями служат галоидированные углеводороды (напр., $CHCl_3$, CCl_4), ароматич. углеводороды (напр., C_6H_6, толуол, ксилолы, C_6H_5Cl), высшие спирты (напр., C_4H_9OH, *н*- и *изо*-$C_5H_{11}OH$), низшие спирты (если р-цию проводят при 0—25°), простые эфиры [напр., $(C_2H_5)_2O$, $(C_4H_9)_2O$]. Катализаторами являются сильные органич. основания, желательно растворимые в применяющихся разбавителях, напр. третичные амины [$N(C_2H_5)_3$], оксизамещ. первичные, вторичные или третичные амины (этаноламин, триэтаноламин), в кол-ве 0,01—25 мол. % от взятого динитрила. Указанной р-цией из α-метил-, α-бутил-, α,α-диметил-, α,α-диэтилмалононитрилов получены соответствующие монотиоамиды: α-циантиопропиоамид, α-циантиокапроамид, α-циан-α-метилтиопропиоамид, α-циан-α-этилтиобутирамид. Наибольшее значение в качестве промежуточных соединений имеют α-циантиоацетамиды, при р-ции которых с эфирами щавелевой к-ты получаются 4-циан-5-тио-2,3-диоксипирролидины. В колбу, защищенную от влаги воздуха осушительными трубками и снабженную мешалкой, загружают р-р 66 *г* малононитрила в ~160 *г* абс. спирта, содержащего 15 *г* $N(C_2H_5)_3$. Через р-р при ~20° пропускают H_2S до прекращения выделения желтого осадка; т-ра реакционной массы к этому моменту возрастает до 42°. Смесь охлаждают до 0° и отфильтровывают твердый продукт. Выход неочищ. циантиоацетамида (I) 77 *г* (77%): т. пл. 108—110°. Чистый I имеет т. пл. 121—123°, т. размягч. 119° (из абс. сп.). К спирт. р-ру C_2H_5ONa (20,2 *г* Na в 315 *г* абс. сп.) при т-ре ~20° и перемешивании прибавляют 44 *г* I и 68,6 *г* $(COOC_2H_5)_2$. Реакционная масса затвердевает в течение ~1 мин. К ней для облегчения перемешивания прибавляют ~400 *г* абс. спирта. Кристаллы отфильтровывают и сушат. Получают 55,5 *г* (71,5%) неочищ. моно-Na-соли 4-циан-5-тио-2,3-диоксипирролидина (II), которую очищают растворением в большом кол-ве горячего абс. CH_3OH и медленным добавлением к р-ру абс. эфира (до начала кристаллизации). Р-р охлаждают до ~20°, осадок отфильтровывают и сушат, получают II, т. пл. 243—246° (разл.). К р-ру 2 *г* II в 20 *г* воды при охлаждении добавляют по каплям 5%-ную HCl до полноты осаждения. Осадок отфильтровывают. быстро кристаллизуют из горячей воды и сушат при 65°. Получают 1 *г* моногидрата 4-циан-5-тио-2,3-диоксипирролидина, т. пл. 240—250° (разл.).

И. Шалавина

61664 П. Способ получения азотсодержащих кремнеорганических соединений. Цудзи, Цукада (含窒素有機珪素化合物の製造法. 辻雄次, 塚田知道) [東京芝浦電氣株式會社, Токё сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 3771, 28.06.54

N-содержащие Si-органич. соединения получают р-цией метилхлорсиланов с пиридином, пиколинами, хинолином, изохинолином и другими одноядерными гетероциклич. в-вами, не имеющими функциональных групп и содержащими в ядре третичный атом N. К р-ру 12 *г* пиридина в 2-кратном кол-ве C_6H_6 приливают по каплям р-р 17 *г* $(CH_3)_3SiCl$ в 17 *г* C_6H_6 в течение 1 часа при охлаждении водой, кипятят, фильтруют, предохраняя от действия влаги, отгоняют C_6H_6 и непрореагировавший $(CH_3)_3SiCl$, остаток сушат в вакууме, получают 10 *г* гигроскопичных бесцветных кристаллов, т. пл. ~83°, содержащих (в %): C 51,9; H 7,6; N 7,8; Cl 17,6; Si 15,1. К р-ру 10 *г* пиколина в 2-кратном кол-ве безводн. C_6H_6 приливают по каплям в течение 1 часа при охлаждении водой 10 *г* $(CH_3)_3SiCl$ в 10 *г* безводн. C_6H_6, затем кипятят 7—8 час., фильтруют, предохраняя от действия влаги, из фильтрата отгоняют C_6H_6 и непрореагировавший $(CH_3)_3SiCl$, остаток сушат в вакууме, получают 5,4 *г* гигроскопичного коричневатого в-ва, т. пл. ~98°, содержащего (в %): C 54,1; H 7,9; N 7,1; Cl 16,9; Si 14,0; к р-ру 37,2 *г* технич. пиколина (смесь α- и β-изомеров, т. кип. 125—135°) в 2-кратном кол-ве C_6H_6 приливают по каплям в течение 1 часа при охлаждении водой 25,8 *г* $(CH_3)_2SiCl_2$, кипятят несколько часов, фильтруют, отгоняют C_6H_6 и непрореагировавший $(CH_3)_2SiCl_2$, остаток сушат в вакууме, получают 17,2 *г* коричневатого гигроскопичного порошка, т. пл. ~117°, содержащего (в %): C 50,8; H 5,7; N 9,5; Cl 24,4; Si 9,6. К р-ру 39 *г* хинолина в 2-кратном кол-ве безводн. C_6H_6 приливают по каплям смесь 13 *г* $(CH_3)_2SiCl_2$ и 23 *г* CH_3SiCl_3 в равном кол-ве безводн. C_6H_6 при охлаждении, кипятят 8 час., по охлаждении фильтруют, отгоняют C_6H_6 и непрореагировавшие $(CH_3)_2SiCl_2$ и CH_3SiCl_3, остаток сушат в вакууме, получают 13,1 *г* желтого гигроскопичного в-ва, т. пл. 183,4°, содержащего (в %): C 62,1; H 4,1; N 7,7; Cl 20,2; Si 5,9.

В. Уфимцев

61665 П. Способ стабилизации окиси триэтилениминофосфина. Детлов, Рюккерт, Циглер (Verfahren zum Stabilisieren von Triäthyleniminophosphinoxyd. Dethloff Heinz, Rückert Alfred, Ziegler Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 953078, 29.11.56

Окись триэтилениминофосфина (I) или ее р-ры в органич. р-рителях стабилизуют прибавлением водоотнимающих в-в [P_2O_5, Na_2SO_4, Na_2CO_3, CaO, $Mg(ClO_4)_2$, $CaCl_2$] или перекисей. В качестве особо активных стабилизаторов указаны перекиси лауроила и *n*-хлорбензоила и гидроперекиси кумола и третичного бутила. 100 вес. ч. 80%-ного р-ра I в C_6H_6 смешивают с 1 вес. ч. P_2O_5 и нагревают 30 дней при 55°. 100 вес. ч. 80%-ного р-ра I в C_6H_6 смешивают с 1 вес. ч. перекиси лауроила и нагревают смесь 20 дней при 60°. В обоих случаях масса остается легко подвижной (без добавок образуется твердая или густая масса). 100 вес. ч. слабо полимеризованного 90%-ного р-ра I в толуоле, обладающего сиропообразной консистенцией, смешивают с 2 вес. ч. гидроперекиси кумола, и нагревают 10 дней при 50°, по охлаждении получают мягкую массу (без добавки образуется твердая масса).

В. Уфимцев

61666 П. Способ производства алкильных эфиров тиофосфорной кислоты. Дай (Process of preparing alkyl thionophosphates. Dye William T., Jr) [Monsanto Chemical Co.], Пат. США 2730541, 10.01.56

Способ произ-ва эфиров общей ф-лы $(RO)_3PS$ (I), где R — нормальный или разветвленный алкил с 1—5 атомами С, состоит в том, что 3 моля ROH постепенно добавляют к смеси 1 моля PCl_3 с р-ром S (берущейся чаще всего в избытке) в инертном р-рителе, не растворяющем HCl (напр., в C_6H_6, толуоле, ксилоле, CCl_4, C_2Cl_6, хуже — в гексане) при т-ре от 50° до т-ры кипения смеси. Спирт лучше добавлять через трубку, опущенную ниже уровня смеси во избежание контакта с выделяющимся HCl. Побочно образуется $(RO)_2PSCl$ (II), который может быть превращен в I действием избытка ROH в присутствии небольших кол-в RONa или C_5H_5N. Образованию I способствует непрерывное удаление HCl из сферы р-ции. II, вероятно, получается из S и $(RO)_2PCl$. Вспенивание, происходящее при получении I, может быть значительно снижено добавлением к реакционной смеси небольших кол-в гексана. Получение I можно осуществлять периодически или непрерывно. В последнем случае ROH и PCl_3 (или их смесь) непрерывно подают в кипящий р-р S, а продукты р-ции постепенно отводят. К кипящему р-ру 1,0 моля PCl_3 и 1,5 моля S в 750 *мл* C_6H_6 и 50 *мл* гексана добавляют за 30 мин. 3 моля абс. спирта через трубку, опущенную ниже уровня смеси; охлаждают льдом, отделяют S, разгонкой в вакууме получают 99 *г* продукта, состоящего главным образом из I, где R — C_2H_5. Постепенным добавлением 1 моля PCl_3 в смесь 125 *мл* толуола и 2 молей спирта к 1,5 моля S в 400 *мл* толуола при 100° и последующей разгонкой на колонне образующейся смеси получают 90 *г* I, где R— C_2H_5, и 37 *г* II, где R — C_2H_5. I и II являются полупродуктами при синтезе инсектицидов. И. Шалавина

61667 П. Способ получения циклооктатетраена. Фудзисаки, Хасигути, Огавара(アセチレンよりシク ロオクタテトラエン 類の合成法○藤崎辰夫，橋口幸雄, 小河原德治）. 工業 技 術 院長） [Kogё кидзюцу интё]. Японск. пат. 4274, 15.07.54

Циклооктатетраен (I) получают нагреванием под давлением C_2H_2 или смеси газов, содержащей C_2H_2, в инертной жидкой среде в присутствии Ni-соли (катализатор). Непрореагировавший газ и жидкость вводят в другой автоклав, уходящий из которого газ охлаждают, а избыток жидкости удаляют и выделяют из него катализатор и I. В автоклав емк. 2 *л* загружают 1600 *мл* C_6H_6 и в нижнюю часть его при 75° и 15 *ати* пропускают смесь из 60% C_2H_2 и 40% N_2 со скоростью 20 *л/час* C_2H_2. Выходящий из верхней части автоклава газ вводят под давлением в нижнюю часть 2-го автоклава, содержащего C_6H_6, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и Ni-соль, при 80°. Уходящий из 2-го автоклава газ, содержащий ~ 22% C_2H_2, охлаждают пропусканием через холодильник. Избыток заметно увеличивающегося объема жидкости через каждые 30 мин. удаляют из 2-го автоклава. В течение 5 час. пропускают ~ 100 *л* C_2H_2 и получают ~ 65 *г* I. Аналогично при применении 1600 *мл* ацетона (вместо C_6H_6) и введении смеси газов при 53—55° в течение 5 час. пропускают 115 *л* C_2H_2 и получают 60 *г* I. Приведена схема аппаратуры. В. Уфимцев

61668 П. Производство цилогекса-1,4-диен-1,4-дикарбоновой кислоты. Смит (Production of cyclohexa-1,4-diene-1,4-dicarboxylic acid. Smith Peter) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Пат. США 2734077, 7.02.56 (англ.)

Способ получения циклогекса-1,4-диен-1,4-дикарбоновой к-ты (I) из циклогексан-2,5-диол-1,4-дикарбоновой к-ты (II) или ее моноэфира (III) или диэфира (IV) усовершенствован тем, что II, III или IV дегидратируют в присутствии гидроокисей или алкоголятов (из спиртов с 1—4 атомами С) щел. или щел.-зем. металлов при 100—150° (этот способ является одной из стадий произ-ва терефталевой к-ты: конденсацией диалкилсукцината в присутствии Na или алкоголята Na получают ди-Na-производное диалкилового эфира циклогекса-1,4-диен-2,5-диол-1,4-дикарбоновой к-ты, гидрированием и гидролизом которого получают II, III или IV). Если р-цию проводят в присутствии NaOH, то его лучше применять в виде 1—5 н. водн. р-ра в кол-ве 2—10 молей NaOH на 1 моль II, III или IV; при использовании гидроокисей Ca, Ba или Sr, которые берут в кол-ве 1—10 молей на 1 моль исходного в-ва, р-ция протекает медленнее, чем в присутствии гидроокисей щел. металлов. Р-цию желательно проводить в среде р-рителя; лучшим р-рителем является вода, но можно использовать спирты с 1—4 атомами С (в этом случае при применении гидроокисей или алкоголятов щел.металлов наряду с I образуются небольшие кол-ва ее моно-и диэфира). Если процесс проводить при т-рах, указанных выше (напр., при 200°), то основным направлением р-ции является, напр., превращение 3 молей диметилового эфира II в 1 моль гексагидротерефталевой к-ты и 2 моля терефталевой к-ты, декарбоксилирующейся далее в этих условиях в C_6H_5COOH. 69 *г* диметилового эфира II нагревают 8 час. в автоклаве с 48 *г* NaOH и 360 *г* воды при 150°. После подкисления продукта р-ции неорганич. к-той (напр., HCl) получают 31,8 *г* I, выход 63%. 11,6 *г* диметилового эфира II, 5,4 *г* CH_3ONa и 250 *мл* CH_3OH оставляют на 12 час. при т-ре ~ 20°; образуется белый осадок, кол-во которого увеличивается при нагревании смеси до 50°. Осадок отфильтровывают, подкисляют HCl и снова фильтруют. Получают 3,6 *г* I, выход 43%. И. Шалавина

61669 П. Выделение чистого *n*-ксилола из смесей углеводородов (Procédé pour obtenir du p-xylol pur à partir de mélanges d'hydrocarbures contenant du xylol) (Harpener Bergbau A.-G.). Франц. пат. 1101540, 7.10.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 520 (франц.)]

Смесь замораживают, отцентрифуговывают кристаллы и оставляют их на один или несколько дней при т-ре, выше т-ры замерзания, но достаточно низкой, чтобы растворяющая способность других компонентов кристаллизата в отношении *n*-ксилола была незначительной, после чего вновь центрифугируют. Стекающую жидкость можно рециркулировать на 1-ую стадию замораживания. Я. Кантор

61670 П. Способ получения трихлорбензола. Фудзиока, Суга, Такикава, Когава (トリクロルベンゼンの製造法. 藤岡正五, 須賀賢一, 瀧川謙三, 小川順一) [旭硝子株式會社, Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 7421, 15.10.55

Трихлорбензол (I) получают пропусканием гексахлорциклогексана над катализатором при нагревании до 400—550°. В колонку (диам. 20 *см*, высота 150 *см*), наполненную 31 *л* катализатора ($CaCl_2$ на силикагеле), при 400° вводят 91 *кг* в 1 час гексахлорциклогексана, из которого удален γ-изомер, получают 56 *кг* в 1 час I, выход 98%, т. кип. 205—230°, и в качестве отхода 100 *кг* 30%-ной HCl. При использовании вместо силикагеля пемзы, стеклянных шариков или пластинок из нержавеющей стали выход I составляет 96—98%. С. Петрова

61671 П. Способ получения *n*-ксилилендихлорида. Хейзенберг, Лоц (Förfarande för framställning av *p*-xylylendiklorid. Heisenberg E., Lotz R.) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Швед. пат. 153330, 7.02.56

Способ получения *n*-ксилилендихлорида (I) из C_6H_6,

CH_2O или в-в, отщепляющих CH_2O, и HCl в присутствии $ZnCl_2$ и инертных суспендирующих в-в, отличается тем, что р-цию проводят в присутствии BPO_4 (II) или B_2O_3. $ZnCl_2$ и II или B_2O_3 применяют в соотношении от 90 : 10 до 30 : 70, лучше в соотношении 50 : 50. В суспензию 400 *мл* CCl_4, 120 *г* параформа, 50 *г* $ZnCl_2$ и 50 *г* II пропускают 2—3 часа сильный ток HCl-газа (до образования прозрачного р-ра). Р-р охлаждают, в течение 30 мин. прибавляют 78 *г* C_6H_6 и перемешивают еще 1—2часа. Отделяют водн. слой, содержащий $ZnCl_2$ и II, которые можно регенерировать. К реакционной массе прибавляют 12,5 *г* $ZnCl_2$, 12,5 *г* II и 100 *мл* CCl_4, затем 10 *мл* конц. HCl или пропускают ток сухого HCl. Через 1 час отделяют водн. слой. Охлаждением органич. слоя выделяют I, выход 70%. Маточный р-р можно использовать повторно. В контрольном опыте (без применения II) получают смесь, содержащую 45% $C_6H_5CH_2Cl$ и ~ 30% I.

Б. Фабричный

61672 П. Способ очистки *п*-крезола и других фенолов. **Ояма, Сугиура, Сасаки** (クレゾール其他のフェノール類の精製法. 大山剛 吉, 杉浦正太郎, 佐々木一郎) [宇部興産株式會社, Убэ косан кабусики кайся]. Японск. пат. 7075, 3.10.55

Крезол (I) и другие фенолы очищают нагреванием на водяной бане с водн. р-ром $K_3Fe(CN)_6$ (II) или $K_4Fe(CN)_6$, по охлаждении отделяют осадок и перегонкой выделяют очищ. фенолы. 100 ч. I и 30 ч. 5%-ного водн. р-ра II перемешивают 2 часа при 70—80°, охлаждают и через 2—3 часа нижний слой осадка отделяют от крезольного слоя, осадок промывают водой и перегонкой выделяют бесцветный I (т. кип. 185—205°), который начинает окрашиваться лишь после длительного стояния. 100 ч. каменноугольного фенола и 30 ч. 2,5%-ного р-ра II перемешивают 2 часа при 80—90°, охлаждают и через 2 часа аналогично выделяют очищ. фенол, т. кип. 175—185°. 100 ч. ксиленола и 40 ч. 5%-ного водн. р-ра II перемешивают 3 часа при 60—70°, охлаждают и через 3 часа выделяют очищ. ксиленол, т. кип. 205—215°. 100 ч. I и 40 ч. 5%-ного водн. р-ра $K_4Fe(CN)_6$ перемешивают 4 часа при 80—90°, охлаждают и через 3 часа выделяют очищ. I.

С. Петрова

61673 П. Способ получения гидрохинонов. Реппе, Магин (Verfahren zur Herstellung von Hydrochinonen. Reppe Walter, Magin August) [Badische Anilin- & Soda Fabrik) [I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflosung»]. Пат. ФРГ 870698, 16.03.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 34, 8032 (нем.)]

Гидрохиноны получают р-цией ацетиленовых углеводородов или их производных с карбонилами Fe или Co и водой или органич. в-вом, имеющим по крайней мере одну НО-группу, в присутствии основания. Вместо карбонилов Fe или Co можно применять их водородные соединения (в отсутствие оснований) или соединения, образующие карбонилы в условиях р-ции. Примеры ацетиленов: метил-, диметил-, гексил-, винил-, изопропил-, фенил-или дифенилацетилен, пропин-2-ол-1, бутин-3-ол-2, бутин-2-диол-1,4, гексин -3-диол-2,5, эфиры, N-и S-содержащие производные алкинолов — 1-диметиламинопропин-2, 1-диэтиламинопропин-2, 2-диметиламинобутин-3, 2-*н*-бутиламинобутин-3, 1,4-тетраметилдиаминобутин-3, 2-циклогексиламинобутин -3, 2- дициклогексиламинобутин-3, 2-фениламинобутин-3, бутин-3-тиол-2. Примеры гидроксилсодержащих в-в: спирты и фенолы. Примеры оснований: органич. основания, напр. моно-, ди-или триэтаноламин, морфолин, соли $(CH_3)_2NCH_2COOH$, органич. ненасыщ. основания, полученные р-цией третичных аминов или их солей с в-вами ряда ацетилена, или продукты их гидрирования. Напр., смесь 19,6 ч. $Fe(CO)_5$, 80 ч. воды и 20 ч. $H_2NCH_2CH_2OH$ вводят в р-цию со смесью 2 объемн. ч. C_2H_2 и 1 объемн. ч. N_2 при 60—75° и 19—20 *ат*, при встряхивании и добавлении свежего C_2H_2. После отгонки карбонила остаток фильтруют, подкисляют разб. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром. Получают гидрохинон, т. пл. 169° (из ацетона или толуола), выход 18,2%. Р-цией с $CH_3C{\equiv}CH$ получают 2,5-диметилгидрохинон; р-цией с $CH_3C{\equiv}CCH_3$ — 2, 3, 4, 5-тетраметилгидрохинон; с $C_6H_5C{\equiv}CH$ — 2,5-дифенилгидрохинон; с $CH_3OCH_2C{\equiv}CCH_2OCH_3$ — 2, 3, 4, 5-тетраметоксиметилгидрохинон; р-цией с $(CH_3)_2NCH_2{\equiv}CH$ получают 2,5-(диметиламинометил)-гидрохинон.

Б. Дяткин

61674 П. Способ получения фениловых эфиров алкилсульфокислот. Розенкранц, Анлауф, Эриг (Verfahren zur Herstellung von Alkylsulfonsäurephenolestern. Rosenkranz Hans-Georg, Anlauf Rudolf, Ehrig Willi). Пат. ГДР 11797, 23.06.56

Фениловые эфиры алкилсульфокислот получают обработкой фенолсодержащих сточных вод алкилсульфохлоридами при начальном pH 9. Для очистки полученный продукт нагревают до 180—200° и продувают перегретым паром низкого давления. К 28 000 вес. ч. сточных вод, содержащих ~ 10% крезола и имеющих сильно щел. р-цию, прибавляют в течение 20 мин. 740 вес. ч. 34%-ной технич. HCl-к-ты, причем устанавливается pH 9. Затем медленно добавляют 620 вес. ч. алкилсульфохлорида и перемешивают 3 часа при 25°. Эфир отделяют, нагревают до 190° и продувают перегретым (130°) паром низкого давления. Выход чистого эфира 300 вес. ч. Аналогично получают алкилсульфоновый эфир из сточных вод, содержащих ксиленол. Получаемые эфиры являются пластификаторами для поливинилхлорида, нитроцеллюлозы и хлоркаучука. Способ позволяет осуществлять переработку неперегоняющихся фенольных сточных вод.

Б. Дяткин

61675 П. Способ получения смешанных алифатически-ароматических дикетонов. Бонгардт, Вильмс (Verfahren zur Herstellung von gemischt aliphatisch-aromatischen Diketonen. Bongard Wilhelm, Wilms Hugo) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951361, 25.10.56

Смешанные алифатич.-ароматич. дикетоны получают пропусканием ароматич. дикарбоновых к-т, у которых COOH-группы находятся не в соседних положениях, в смеси с летучими алифатич. карбоновыми к-тами при 300—500° над катализатором кетонизации. Ароматич. дикарбоновые к-ты можно применять также в форме их сложных эфиров в смеси с 4—10-кратным молярным избытком алифатич. карбоновой к-ты. Р-р 500 *г* диэтилтерефталата (I) в 1680 *г* лед. CH_3COOH приливают по каплям в трубку емк. 150 *мл*, наполненную ThO_2, при слабом пропускании N_2 в течение ~ 16 час. при 400°, из конденсата отгоняют ацетон, остаток растворяют в эфире, промывают р-ром соды и испарением эфира выделяют 1,4-диацетилбензол (II), выход 46%, т. пл. 113° (из лигроина). Аналогично из 70 *г* I и 290 *г* C_2H_5COOH получают *п*-дипропионилбензол, выход 33,3%, т. пл. 100—102° (из сп.); из 50 *г* диэтилизофталата и 200 *г* лед. CH_3COOH получают конденсат, который после испарения ацетона перегоняют и собирают *м*-диацетилбензол, т. кип. 152—160°/ /13 *мм*, выход 35% [диоксим, т. пл. 204° (из сп.)]; из 42 *г* диэтилового эфира нафталин-1,5-дикарбоновой к-ты получают 1,5-диацетилнафталин, т. пл. 133° (диоксим, т. разл. 220—240°); из р-ра 10 *г* изофталевой к-ты в 1 *кг* лед. CH_3COOH получают 1,3-диацетилбензол; из р-ра 100 *г* I в 500 *г* лед. CH_3COOH пропусканием над таблетированным $Ce(CO_2)_3$ при 450° получают II; из р-ра 600 *г* I в 2000 *г* лед. CH_3COOH обработкой ZrO_2 при 400° получают II; из 210 *г* I в 1000 *г* масляной к-ты обработкой ThO_2 при 390° получают 1,4-дибути-

рилбензол, т. пл. 106° (из легкого бензина). Получаемые дикетоны являются промежуточными в-вами.

В. Уфимцев

61676 П. Получение 3,4-диметилбензойной кислоты из камфары. **Такатори, Саваи** (樟脳より3.4-チメチル安息香酸を製造する方法. 高取吉太郎, 澤井喜一). Японск. пат. 3972, 3.07.54

Камфару (I) окисляют нагреванием с конц. H_2SO_4, полученное масло обрабатывают щел. р-ром NaClO или NaBrO, после чего подкислением щел. р-ра выделяют 3,4-диметилбензойную к-ту. К 200 *г* I прибавляют 800 *г* конц. H_2SO_4 и небольшое кол-во активатора (P_2O_5, лед. CH_3COOH, $PbCl_2$ или NH_4Cl) и слегка подогревают; р-цию проводят при 100—120° (предохраняя от перегрева во избежание выброса массы). Черную вязкую массу охлаждают, разбавляют водой и перегоняют с паром, отгон извлекают эфиром, сушат и удалением эфира выделяют 140—150 *г* темно-красного масла. 330 *г* NaOH растворяют в 2,8 *л* воды и при т-ре < 10° приливают 480 *г* Br_2. К полученному р-ру NaBrO прибавляют по каплям 140—150 *г* указанного масла, нагревают 1 час при 60—80°, охлаждают, извлекают эфиром $CHBr_3$ и непрореагировавшую I и подкислением водн. слоя HCl выделяют 3,4-диметилбензойную к-ту. После промывки водой и сушки выход 60—80 *г*, т. пл. 164—166° (из ксилола).

В. Уфимцев

61677 П. Способ получения арилоксикарбоновых кислот, содержащих алкилольные группы. **Гюндель** (Verfahren zur Herstellung von Alkylolgruppen enthaltenden Aryloxycarbonsäuren. Gündel Wolfgang) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 870699, 16.03.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 32, 7554—7555 (нем.)]

Ароматические оксисоединения, содержащие алкилольные группы, напр. фенолоспирты, получаемые конденсацией ароматич. оксисоединений с низшими алифатич. альдегидами, напр. CH_2O, в присутствии щел. агентов вводят в р-цию с галоидзамещенными жирными к-тами. Напр., конденсацией $ClCH_2COOH$ с 2,5-диметилол-*n*-крезолом получают 4-метил-2,6-диметилолфеноксиуксусную к-ту. Примеры фенолоспиртов: 2-метилол-, 4-метилол-, 2-метилол-4-метил-, 2-метилол-4,6-диметил-, 4-метилол-2,5-диметил-, 4-метилол-2-метил-5-изопропил-, 2-метилол-4-бензил-6-хлор-, 2-метилол-4-изопропил-6-метокси-, 2-метилол-3, 4, 6-триметил- 2,6-диметилол-4-метил-, 2,4-диметилол-6-метил-, 2,6-диметилол-4-хлор-, 2,6-диметилол-4-амил-, 2,6-диметилол-4-бензил-, 2,6-диметилол-4-бутирил-и 2, 4, 6-триметилолфенол, 3, 5, 4′-триметилол-4-оксидифенил, 3, 3′, 5, 5′-тетраметилол-4,4′-диоксидифенилпропан, 3, 3′-диметилол-5,5′-диметил-4,4′-диоксидифенилпропан. Примеры галоидозамещенных к-т: $BrCH_2COOH$, $CH_3CHClCOOH$, CH_3CH_2CHBr COOH, α-бромлауриновая к-та, $Br_2C(COOH)_2$, $(CH_2CHBrCOOH)_2$ или их соли. Получаемые оксикарбоновые к-ты в большинстве случаев являются кристаллич. в-вами и служат полупродуктами для произ-ва пластификаторов. Напр., р-р 19 ч. $ClCH_2COOH$ в 50 ч. воды нейтрализуют р-ром Na_2CO_3 и соединяют с р-ром 33,6 ч. 4-метил-2,6-диметилолфенола в 200 объемн. ч. 1 н. NaOH. Нагревают 4 часа при 70° и 2 часа при 90° и подкисляют разб. HCl. Продукт (72 ч.) кристаллизуют из воды или этилацетата с активированным углем. Получают 4-метил-2,6-диметилолфеноксиуксусную к-ту, т. пл. 140—141°. $ClCH_2COOH$ + 4-хлор-2,6-диметилолфенол → 4-хлор-2,6-диметилолфеноксиуксусная к-та, т. пл. 147—148°. $ClCH_2COOH$ + 2-метилол-4,6-диметилфенол → 2-метилол-4,6-диметилфеноксиуксусная к-та, т. пл. 148°.

Б. Дяткин

61678 П. Способ получения терефталевой кислоты и цимола. **Бострём, Бёс** (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure und Cymol. Boström Siegfried, Boes Herbert) [Englebert & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 953070, 29.11.56

Измельченную утильную резину подвергают сухой перегонке с образованием газообразных продуктов (напр., C_2H_4, C_2H_2 и CH_4), а также масла и остатка, содержащего ZnO; отогнанное масло перегоняют (преимущественно в вакууме) с выделением газообразных (в основном, изопрена) и жидких (главным образом терпенов) продуктов, жидкое масло подвергают ароматизации, и полученный цимол окисляют до терефталевой к-ты. Отогнанное масло можно очистить гидрированием и обессериванием, а затем подвергнуть перегонке в токе инертного газа при 10—12 *мм* рт. ст. При сухой перегонке утильной резины в токе инертного газа при 500—600° выходы продуктов (состоящих из ~ 27% газообразных и ~ 73% жидких продуктов) составляют 89—91%. При перегонке масла при 160—193°/1 *am* выделяют ~ 18,5% фракции $C_{10}H_{16}$-изомеров. Ароматизацией этой фракции в присутствии катализаторов получают ~ 65—85% жидких продуктов, окислением которых получают терефталевую к-ту, выход ~ 70%.

В. Уфимцев

61679 П. Получение 2-этанолокси-4-нитротолуола. **Кобаяси, Момосэ, Окура** (2-エタノールオキシ-4-ニトロトルエンの製造方法. 小村信次, 百瀬巖, 大倉敏司) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1371, 28. 02. 55

2-этанолокси-4-нитротолуол (I) получают р-цией 2-окси-4-нитротолуола (II) с $ClCH_2CH_2OH$ в присутствии едкой щелочи или при р-ции II с окисью этилена в присутствии C_2H_5ONa. К р-ру 49,2 ч. 90%-ного NaOH в 600 *мл* спирта прибавляют 153 ч. II и 88,8 ч. $ClCH_2$-CH_2OH, перемешивают при кипении 6 час; после охлаждения отфильтровывают кристаллич. осадок, промывают р-ром Na_2CO_3 и водой, получают 144 ч. I, т. пл. 103—104°; в тех же условиях с 600 ч. 80%-ного спирта получают 135 ч. I. Растворяют 2,3 ч. Na в 50 ч. абс. спирта, прибавляют 15,3 ч. II и затем постепенно добавляют р-р 44 ч. окиси этилена в 10 ч. спирта, перемешивают 6 час. при 40—50°, удаляют спирт, добавляют 100 ч. воды, кристаллы отфильтровывают, промывают р-ром Na_2CO_3 и водой; выход I 14 ч. I является полупродуктом для синтеза красителей.

В. Каратаев

61680 П. Способ получения замещенных бензамидопропиламинов (Susbstituted benzamidopropylamines and process of preparing same) [Lilly & Co., E.]. Англ. пат. 739741, 2.11.55

При восстановлении оксимов, образующихся действием NH_2OH на пропиофеноны ф-лы C_6H_5COCHR-$CHR'R''$ (R и R′— H, CH_3 или C_2H_5; R″ — диалкиламиногруппа, пиперидил, пипеколил или пирролидил), получают пропандиамины ф-лы $C_6H_5CH(NH_2)CHR$-$CHR'R''$, которые ацилируют C_6H_5COCl или *n*-нитро-, *n*-диалкиламино- (напр. *n*-диметиламино-), *n*-циклоалкокси- (напр. 4-циклогексилокси-), *n*-метокси- или *n*-этоксибензоилхлоридом (NO_2-группу в продукте *n*-нитробензоилирования восстанавливают до NH_2-группы), при этом получают в-ва ф-лы n-$R'''C_6H_4$-$C(O)NHCH(C_6H_5)CHRCHR'R''$ и их соли с к-тами (R‴ — H, метокси-, этокси-, циклоалкокси-, амино- или диалкиламиногруппа). Исходными в-вами служили β-пирролидинобутирофенон, β-пиперидино-, α-метил-β-пиперидино-, β-диметиламино-, β-(2′-метилпиперидино) и β-дибутиламинопропиофеноны, предпочтительно в форме их хлоргидратов. β-(2′-метилпиперидино)-пропиофенон получают кипячением смеси ацетофенона хлоргидрата 2-пипеколина, параформальдегида, C_2H_5-OH и конц. HCl. β-Пирролидинобутирофенон получают прибавлением по каплям пропенилфенилкетона к р-ру пирролидина в толуоле. Синтезированы следующие

промежуточные соединения: оксимы указанных кетонов и их хлоргидраты, 1-(4′-нитробензамидо)-1-фенил-3-пиперидинопропан, 1-фенил-3-пирролидинобутиламин, 1-фенил-3-пиперидино-, 1-фенил-2-метил-3-пиперидино-, 1-фенил-3-(2′-метилпиперидино)-, 1-фенил-3-диметиламино- и 1-фенил-3-ди-*н*-бутиламинопропиламины и следующие конечные продукты: 1-бензамидо-1-фенил-3-пирролидинобутан, 1-бензамидо-1-фенил-, 1-бензамидо-1-фенил-2-метил-, 1-(4′-аминобензамидо)-1-фенил- и 1-(4′-циклогексилоксибензамидо)-1-фенил-3-пиперидинопропан, 1-бензамидо-, 1-(4′-диметиламинобензамидо)-и 1-(4′-метоксибензамидо)-1-фенил-3-диметиламинопропаны, 1-бензамидо -1- фенил -3-(2′-метилпиперидино)- и 1-бензамидо-1-фенил-3-ди -*н*-бутиламинопропаны и их соли с HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH, C_2H_5COOH, C_3H_7COOH, C_6H_5COOH, лауриновой, малеиновой, лимонной и салициловой к-тами.

И. Шалавина

61681 П. Способ получения сульфобензойной кислоты или ее солей. Веннер, Тришман (Verfahren zur Herstellung von Sulfobenzoesäure oder ihren Salzen. Wenner Gotthilf, Trieschmann Hans-Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 953701, 6.12.56

Сульфобензойную к-ту (I) получают сульфированием кумола с последующим окислением кумолсульфокислоты (II) 10—40%-ной HNO_3 при нормальном давлении и т-ре ≥ 70°, предпочтительно 90—110°, в присутствии 1—3% соединений Mn и (или) V, напр. перманганатов щел. металлов, $MnCO_3$, $VOSO_4$. Можно подвергать окислению соли II, в особенности Са-соль II, образующую в результате р-ции плохо растворимую кислую Са-соль I, что облегчает выделение. Напр., 720 ч. кумола медленно, при охлаждении и перемешивании, вносят в 1000 ч. 23%-ного олеума, при т-ре 20—30°. Смесь нагревают 1 час до 50°, охлаждают, нейтрализуют взвесью 600—700 ч. карбидной извести в 1000—2000 ч. воды, фильтруют при 60—70° и промывают на фильтре водой. Упариванием маточника в вакууме можно получить Са-соль II с выходом 90%. Для окисления не требуется получение безводн. соли, достаточно упарить р-р до начала кристаллизации. 220 ч. этой соли, 10 ч. $KMnO_4$, 2 ч. $VOSO_4$ и 1000 ч. 30%-ной HNO_3 нагревают до 100°, в течение 6 час. при интенсивном перемешивании добавляют 380 ч. 98%-ной HNO_3 и продолжают перемешивание и нагревание еще 12 час. Затем охлаждают до 15°, выделяющуюся Са-соль I отфильтровывают и сушат при 80—90°. Выход 143 ч. В полученном маточном р-ре растворяют 220 ч. II и проводят весь процесс, как описано выше, причем для окисления добавляют 380 ч. 98%-ной HNO_3. Получают 185 ч. Са-соли I. Повторяя таким образом загрузки, получают средний выход > 80%. I применяют как полупродукт для получения оксибензойной к-ты и красителей.

Б. Дяткин

61682 П. Способ получения серусодержащих соединений. Вебер (Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Verbindungen. Weber Heinrich) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 897102, 19.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 4, 833 (нем.)]

Доп. к пат. ФРГ 891391 (РЖХим, 1956, 30748). Серусодержащие соединения образуются конденсацией эфиров α,β-ненасыщ. карбоновых к-т в присутствии оснований с соединениями, содержащими одну или несколько сульфгидрильных групп, связанных с ароматич. или гетероциклич. ядром (*п*-метокситиофенол, тиокрезолы, тиоксиленолы, 3-меркаптопиридин, тионафтолы). Тиофенол дает с метилакрилатом при 60°, в присутствии Na, метиловый эфир β-фенилмеркаптопропионовой к-ты, т. кип. 99—101°/0,05 *мм*; d_4^{20} 1,140. Метиловый эфир кротоновой к-ты превращается в метиловый эфир β-фенилмеркапто-*н*-масляной к-ты, т. кип. 103°/0,1 *мм*; d_4^{20} 1,101. 2-Меркаптобензтиазол с метилакрилатом дает этиловый эфир бензтиазолил-2-тиоэфирпропионовой к-ты, d_4^{20} 1,1442. Продукты являются пластификаторами для пластич. масс.

Б. Д.

61683 П. Способ получения диметиламинофенола. Вундерлих (Verfahren zur Herstellung von Dimethylaminophenol. Wunderlich Helmut). Пат. ГДР 11827, 25.06.56

Способ получения *о*-, *м*- или *п*-диметиламинофенола состоит в том, что фенолтриметиламмонийгалогениды общей ф-лы $[C_6H_4(OH)NR_3]^+X^-$, где R — алкил, X — галоид, получаемые действием галоидалкилов на аминофенолы в присутствии щел. в-в, напр. K_2CO_3 в спирт. р-ре, разлагают перегонкой с перегретым паром (≥ 200°), причем диметиламинофенол отгоняется по мере образования. Способ позволяет применить любые загрузки, обеспечивает устойчивые высокие выходы и может быть использован для получения других третичных аминов. Смесь 5400 *г* CH_3Br, 1962 *г* *м*-аминофенола, 2750 *г* K_2CO_3 и 22 *л* CH_3OH перемешивают несколько часов при охлаждении проточной водой и затем кипятят 2 часа. Горячий р-р фильтруют, от фильтрата отгоняют CH_3OH, который используют для дальнейших загрузок. Остаток перегоняют с перегретым (310—330°) паром. Т-ра отходящих паров 150—230°. Конденсат разделяют, водн. слой экстрагируют эфиром. Выход неочищ. *м*-диметиламинофенола 2160 *г*, выход чистого продукта 70%.

Б. Дяткин

61684 П. Способ получения 3,5-диметокси-ω-метилбензиламиноацетофенона. Абэ, Ямамото (3·5 ジメトキシーメチルベンジールアミノアセトフエノンの製造法○阿部久二，山本成一郎) [田邊製薬株式會社 Такабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 873, 11.02.56

Из хлорангидрида 3,5-диметоксибензойной к-ты (I) р-цией с CH_2N_2 получают 3,5-диметокси-ω-диазоацетофенон (II), который обработкой HCl превращают в 3,5-диметокси-ω-хлорацетофенон (III) и р-цией III с метилбензиламином (IV) получают 3,5-диметокси-ω-метилбензиламиноацетофенон. К смеси 120 *мл* 40%-ного водн. NaOH и 200 *мл* эфира при встряхивании и охлаждении в течение ∼10 мин. прибавляют 35 *г* нитрозометилмочевины, эфирный слой отделяют, водн. слой дважды промывают по 30 *мл* эфира, объединенные экстракты сушат KOH. Сухой эфирный р-р CH_2N_2 при 0° прибавляют к 12 *г* I, размешивают 2—3 часа при 15—20°, отгоняют в вакууме эфир и избыток CH_2N_2, в остатке получают 11,3 *г* II, т. пл. 62—67°. К р-ру 10 *г* II в 200 *мл* CH_3OH при охлаждении льдом приливают по каплям 30 *мл* конц. HCl, получают 9 *г* III, т. пл. 73—76° (из CH_3OH). К р-ру 30 *г* III в 70 *мл* безводн. C_6H_6 при перемешивании прибавляют 30,6 *г* IV при 20° (происходит выделение тепла); выделяется хлоргидрат II, который после 16-часового стояния отфильтровывают. К фильтрату при охлаждении прибавляют 30 *мл* конц. HCl, кристаллы отфильтровывают, промывают C_6H_6 и сушат; получают 42,5 *г* хлоргидрата 3,5-диметокси-ω-метилбензиламиноацетофенона, общий выход 72,5%, считая на исходный I, т. пл. 193—195°.

В. Уфимцев

61685 П. Способ получения эфиров α-аминированных фенилуксусных кислот. Вундерлих (Verfahren zur Herstellung von α-aminierten Phenylessigsäureestern. Wunderlich Helmut). Пат. ГДР 11556, 30.04.56

Способ получения эфиров α-аминированных фенилуксусных к-т общей ф-лы $C_6H_5CH(NR'R'')COOR'''$, где R′ и R″— H, алкил или алкенил, причем R′ может быть связан с R″ с образованием, напр., пиперидиново-

го цикла, а R''' — алкил или алкенил, по схеме: $C_6H_5CH_2COOH \xrightarrow{Br_2, PCl_3} C_6H_5CHBrCOOH \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5CHBrCOCl \xrightarrow{R'''OH} C_6H_5CHBrCOOR''' \xrightarrow{HNR'R''} C_6H_5CH(NR'R'')COOR'''$, характеризуется тем, что выделения продуктов р-ции на промежуточных стадиях не производят. Для этого на стадии бромирования не допускают потерь Br_2 за счет улетучивания, для получения хлорангидрида применяют 25%-ный избыток $SOCl_2$, который на следующей стадии разлагают соответствующим кол-вом R'''OH, а на стадии аминирования применяют 20—30%-ный избыток HNR'R'' или добавляют в-ва основного характера, напр. третичные амины или K_2CO_3. Выход конечного продукта 80—90%, тогда как в случае выделения промежуточных в-в суммарный выход 55—58%. К смеси 816 ч. $C_6H_5CH_2COOH$ и 10 *мл* $POCl_3$ прибавляют по каплям 1060 ч. Br_2 (10%-ный избыток), при нагревании на масляной бане до постоянной т-ры 95°, так чтобы Br_2 не улетучивался через холодильник. Затем перемешивают 10—20 час., быстро добавляют 900 ч. $SOCl_2$, перемешивают 6—8 час., прибавляют по каплям 500 ч. C_2H_5OH и продолжают перемешивание 5—6 час. до прекращения выделения HCl. После этого реакционную массу разбавляют толуолом (500 ч.), вносят K_2CO_3 и медленно при энергичном перемешивании прибавляют р-р 1200 ч. пиперидина в 600 ч. толуола и продолжают перемешивание 5—6 час. при 85—95°. Затем охлаждают, отделяют KBr и бромгидрат пиперидина, а фильтрат фракционируют. 2-кратной перегонкой получают 1185—1260 ч. чистого этилового эфира α-фенилпиперидинуксусной к-ты, т. кип. 152—154°/2 *мм*, выход 80—85%. Б. Дяткин

61686 П. Получение азлактонов фенилацетамидоакриловых кислот. Кук, Хук, Кушнер (Azlactones of phenylacetamino acrylic acids and their preparation. Cook Elmer W., Hook Edwin O., Kushner Samuel) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509408, 25.01.55

Соединения ф-лы $C_6H_5CH_2C{=}NC({=}CHX)C({=}O)O$ (цикл), где X — H, Cl, Br, OCH_3, OC_2H_5, $OCOCH_3$, SCH_3, SC_2H_5 и $SCH_2C_6H_5$, получают р-цией β-замещ. аланинов ф-лы $ZCH_2CH(NH_2)COOH$ с галоидангидридами фенилгалоидуксусной к-ты ф-лы $C_6H_5CHYCOY$, где Y — Cl или Br, в охлажд. щел. р-ре. Реакционную массу подкисляют, изолируют продукт, растворяют его в $(CH_3CO)_2O$ и выделяют целевой продукт. И. Шалавина

61687 П. Способ получения нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, ее солей или производных. Рекке, Ширп (Verfahren zur Herstellung von Naphthalin-2,6-dicarbonsäure bzw. von deren Salzen und Derivaten. Raecke Bernhard, Schirp Hubert) [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 953072, 29.11.56

Нафталин-2,6-дикарбоновую к-ту (I) получают нагреванием K-соли α-нафтойной к-ты (II) или β-нафтойной к-ты в автоклаве под давлением CO_2 до 360—450°, предпочтительно 420—430°, в присутствии катализаторов, напр. Pb, Hg или их соединений и в особенности Cd, Zn или их соединений (окиси, галогениды, сульфаты, фосфаты, карбонаты, ацетаты, бензоаты, фталаты, изофталаты, терефталаты, мыла). Исходные к-ты могут быть смешаны с инертными в-вами — песком, каменной, кварцевой или фарфоровой крошкой, поташом, K_2SO_4, KCl. 30 *г* K-соли **II** и **I** *г* CdF_2 нагревают 1 час во вращающемся автоклаве емк. 0,2 *л* до 450°. В начале опыта нагнетают CO_2 до давл. 50 *ат*; давление при 450° 140 *ат*. Неочищ. продукт кипятят с водой для отделения K-солей ароматич. к-т от нафталина и катализатора и полученный водн. р-р подкисляют HCl. Получают **I**, которую очищают промыванием горячей водой и спиртом. Выход 9 *г* (58%). В аналогичном опыте при т-ре 430° и конечном давл. 115 *ат* из 30 *г* K-соли β-нафтойной к-ты получено 12,4 *г* **I** (80,5%). При тех же условиях в присутствии 1 *г* $ZnCl_2$, выход **I** 11,7 *г* (76%). Из 19,3 *г* K-соли **II** и 0,6 *г* $ZnCl_2$ при нагревании в течение 1 часа до 450° (начальное давление CO_2 50 *ат*, конечное 108 *ат*) получают 4,4 *г* **I** (44,5%). Увеличение продолжительности нагревания, снижение давления CO_2 и замена CO_2 на N_2 резко снижают выход. **I** можно применять для получения высокомолекулярных продуктов (напр., в виде полигликолевых эфиров **I** — для получения пленок или нитей). Б. Дяткин

61688 П. Способ конденсации фурфурола с левулиновой кислотой. Хатихама, Хаяси (フルフラールとレブリン酸との縮合法. 八浜義和, 木 泉, 味の素株式會社, Адзи но мото кабусики кайся]. Японск. пат. 4233, 22.06.55

Конденсацией фурфурола с левулиновой к-той в присутствии соды или поташа в качестве катализатора при pH 9—10 и т-ре 80—100° получают δ-фурфуриллевулиновую к-ту ф-лы $OCH{=}CHCH{=}CCH{=}CHCOCH_2CH_2COOH$ (цикл). Р-р 240 *г* соды и 186 *г* левулиновой к-ты в 1 *л* воды нагревают до кипения и приливают в течение 2 час. по каплям р-р 77 *г* фурфурола в 160 *мл* спирта, поддерживая реакционную массу при pH 9—10 и слабом кипении при 90—95°, кипятят еще 1 час, охлаждают, выделяют и кристаллизуют из горячей воды 92,6 *г* δ-фурфуриллевулиновой к-ты, выход 60%. С. Петрова

61689 П. Получение замещенных тетрагидропиранов. Холл (Preparation of substituted tetrahydropyrans. Hall R. H.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 709802, 2.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 11, ii 634 (англ.)]

Продукты образуются при р-ции диальдегидов общей ф-лы $CHOCR'(CH_2OR)CH_2CHR''CHO$ (см. англ. пат. 706176; РЖХим, 1956, 33571) с R'''OH (R — первичный углеводородный радикал, напр. CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, 2-этилгексил, аллил или $C_6H_5CH_2$; R' и R'' — CH_3 или C_2H_5; R''' — неароматич. радикал, напр. CH_3 или C_2H_5) в присутствии катализатора ацетализации — активированной к-той глины и (или) минер. к-ты (HCl, H_2SO_4). К охлажд. льдом р-ру 86 *мл* 2,4-диметил-2-метоксиметилпентандиола-1,5 в 530 *мл* C_2H_5OH прибавляют по каплям 46 *мл* C_2H_5OH, содержащего 2,9% HCl, смесь выдерживают несколько часов при 20°, после чего подщелачивают р-ром C_2H_5ONa в C_2H_5OH, подкисляют CH_3COOH и отгоняют образовавшийся 2,6-диэтокси-3,5-диметил-3-метоксиметилтетрагидропиран, т. кип. 115—116°/11—12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4359. Получены 2,6-диметокси-3,5-диметил-3-метокси- (т. кип. 101,5—102°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4400), 2,6-диэтокси-3,5-диметил-3-этокси- (т. кип. 120—121°/9,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4345), 2,6-диметокси-3,5-диметил-3-этокси- (т. кип. 108—109°/9,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4387), 2,6-дибутокси-3,5-диметил-3-метокси- (т. кип. 154°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4412), 2,6-диизопропокси-3,5-диметил-3-метокси- (т. кип. 122—124°/11,5 *мм*) и 2,6-ди-(2'-этилгексокси)-3,5-диметил-3-метоксиметилтетрагидропиран (т. кип. 214—215°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4502), а также 6-метокси-3,5-диметил-5-метоксиметил-3,4-дигидропиран, т. кип. 78°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4488. Продукты могут применяться в качестве р-рителей и агентов пенной флотации. Я. К.

61690 П. Производные тиофена. Штолль, Буркен (Thiophene derivatives. Stoll Arthur, Bourquin Jean-Pierre) [Sandoz A.-G.]. Пат. США 2715628, 16.08.55 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 11, 7875 (англ.)].

Раствор 204 ч. 1-метил-4-аминопиперидина в 5 объемах C_6H_6 добавляют при т-ре ~20° в течение 5 мин. к р-ру 240 ч. 2-тенилхлорида в 5 объемах C_6H_6. Через 3 дня смесь 3 раза обрабатывают по 1000 ч. воды, водн. экстракт подщелачивают 35 ч. 3 н. водн. щелочи, упари

вают при 90° в вакууме до сиропообразного остатка, который затем растворяют в 700 ч. абс. C_2H_5OH, р-р упаривают в вакууме, указанную операцию повторяют, остаток растворяют в 1100 ч. абс. C_2H_5OH. Осадок NaCl отфильтровывают, фильтрат смешивают с C_2H_5ONa (из 50 ч. Na в 800 ч. абс. C_2H_5OH). Отфильтрованный р-р упаривают при 50° в вакууме. Остаток обрабатывают на холоду 1500 ч. $(CH_3)_2CO$ и фильтруют. Фильтрат упаривают в вакууме. При перегонке остатка получают 1-метил-4-(2-тениламино)-пиперидин в виде бесцветного масла, т. кип. 147—149°/11 *мм*; гидратированный тартрат этого амина разлагается при 102—104° (из CH_3OH). Получен также 1-этил-4-(2-тениламино)-пиперидин. D. Fix

61691 П. 2,5-Ди-(оксиметил)-тиофены. Пайнс (2,5-di-(hydroxy methyl) thiophenes. Pines Herman) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2721870 25.10.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 11, 7871 (англ.)]

2,5-Ди-(оксиметил)-тиофены получают хлорметилированием в-в ф-лы $\overline{SCH = CRCR = CH}$ (I), где R — Н, галоид или алкил, и последующим гидролизом. Р-цию I с CH_2O и HCl ведут при т-ре от —20° до 100° непрерывно или периодически. Р-цию можно вести в присутствии катализатора, напр. неорганич. к-ты или ее галоидангидрида. Образующиеся 2,5-ди-(хлорметил)-тиофены гидролизуют водой или водн. р-ром щелочи при 100—325°. 126 *г* I (R — Н) добавляют 5,5 час. по каплям к смеси 525 *г* 37%-ной водн. HCl и 117 *г* триоксиметилена, поддерживая т-ру$\leqslant$11,5°. Добавляют C_5H_{12} и разделяют слои. Органич. слой нейтрализуют, промывают и сушат. Продукт перегоняют в вакууме с небольшой добавкой K_2CO_3 для уменьшения разложения. Выход моно-(хлорметил)-тиофена составляет 15,8%, ди-(хлорметил)-тиофена (т. кип. 106—108°/5 *мм*) 12,7%. Ди-(хлорметил)-тиофен кипятят с разб. NaOH до удаления Cl, получают 2,5-ди-(оксиметил)-тиофен, т. кип. 162—166°/<1 *мм*. A. Back

61692 П. Способ получения тиофен-2-альдегидов. Уэстон (Verfahren zur Herstellung von Thiophen-2-aldehyden. Weston Arthur Walter) [Abbott Laboratories]. Пат. ФРГ 953082, 29.11.56

Усовершенствование способа, предложенного в пат. ФРГ 938251, состоит в том, что вместо N-метилформанилида применяют N-замещ. формамид общей ф-лы HCONR′R″, где R′— Н, низший алкил, R″— Н, CH_3 или C_2H_5. 45,9 *г* $POCl_3$ прибавляют по каплям при размешивании к 43,8 *г* технич. $HCON(CH_3)_2$ при т-ре смеси$\leqslant$40°. К полученной смеси медленно прибавляют 25,2 *г* тиофена и размешивают 20 час. при 100°. По охлаждении выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром, отгоняют р-ритель и перегонкой выделяют тиофен-2-альдегид, т. кип. 91—92°/21 *мм*. Аналогично получают 5-метилтиофен-2-альдегид, т. кип. 112—113°/21 *мм*, 5-хлортиофен-2-альдегид, т. кип. 91—92°/13 *мм* (после очистки через бисульфитное производное), 5-бромтиофен-2-альдегид, т. кип. 114—115°/14 *мм*, 3-метилтиофен-2-альдегид, т. кип. 113—114°/25 *мм*, 5-*трет*-бутилтиофен-2-альдегид; т. кип. 135—136°/25 *мм*. Полученные в-ва являются ценными полупродуктами для синтеза органич. соединений, напр. фармацевтич. препаратов. Л. Антик

61693 П. Производные 2-тиофенальдегида (2-thiophene aldehyde derivatives) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 731955, 15.06.55

Обработкой 2-тиофенальдегида ангидридом алифатич. карбоновой к-ты, имеющим 4—8 атомов С, в присутствии H_2SO_4, P_2O_5, $SnCl_2$, $ZnCl_2$, BF_3, $CuSO_4$, $FeCl_3$ или PCl_3, получают соединение ф-лы $\overline{SCH = CHCH = CCH}(OCOR)_2$, где R — алкил с 1—3 атомами С. При добавлении этого соединения в избытке ангидрида к нитрующей смеси (напр., дымящей HNO_3 в лед. CH_3COOH) при т-ре<20° образуется 5-нитросоединение ф-лы $\overline{SC(NO_2) = CHCH = CCH}(OCOR)_2$. Р-цией 2-тиофенальдегида с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ получают диацетат 2-тиофенальдегида; т-ра при этом поднимается до 22°. Продукт нитруют дымящей HNO_3 в лед. CH_3COOH при 10—30°. Образуется диацетат 5-нитро-2-тиофенальдегида. Аналогично получают дипропионаты и дибутираты 2-тиофенальдегида. И. Шалавина

61694 П. Способ получения пиридина и его гомологов. Исигуро (ピリヂン及び其同族體の製法○石黒武雄), Японск. пат. 7319, 9.11.54

Пиридин (I) и его гомологи получают каталитич. синтезом из NH_3 и C_2H_2 или других органич. в-в, содержащих 1—3 атома С, напр. CH_3OH, CH_2O, CH_3NH_2, CH_3CHO или CH_3COCH_3 (II) с применением нового катализатора (К) фосфата Cd (III) или фосфата Zn (IV) на кислом каолине (КК). Активность К может сохраняться длительное время (~2 недели) благодаря периодич. восстановлению активности при пропускании водяного пара и воздуха при 350—600°; способ дает возможность непрерывного произ-ва получения I и его гомологов. Через трубку, содержащую 120 *мл* К, приготовленного из 20 ч. III и 80 ч. КК, пропускают равномолярные кол-ва C_2H_2 и NH_3 при 300—350° со скоростью 60 *мл*/час на 1 *мл* К; через 8—10 час. пропускают 1—2 часа воздух при 400—600° для восстановления активности К, после пропускания 1000 *л* C_2H_2 получают 750—900 *мл* жидкости, которую сушат над NaOH и подвергают дробной перегонке, получают фракции: т. кип. 125—135° (неочищ. α-пиколин), выход 48,4—52,5%; т. кип. 135—155° (неочищ. γ-пиколин), выход 15,2—23,2%; т. кип. 155—175°, (неочищ. 2-метил-5-этилпиридин), выход 7,3—10,9%. Через реакционную трубку, содержащую 200 *мл* К; приготовленного из 20 ч. IV и 80 ч. КК, пропускают смесь C_2H_2, NH_3 и CH_3OH в равномолярных кол-вах со скоростью: C_2H_2 40—60 *мл/час* на 1 *мл* К, NH_3 40—60 *мл/час* на 1 *мл* К, CH_3OH 0,072—0,108 *мл/час* на 1 *мл* К; через 8 час. активируют К пропусканием 40—50 *л* воздуха при 400—600°; в результате пропускания 1000 *л* C_2H_2 получают 2500 *мл* жидкости; при дробной перегонке выделяют фракции: т. кип.<90° (CH_3CN) 28,4%; т. кип. 110—125° (содержит 54% I) 31,2%; т. кип. 125—135° 5,3%; т. кип. 135—155° (α- и γ-пиколин) 14%; т. кип. 155—175° (3,5-лутидин и 2-метил-5-этилпиридин) 14,5%. Над 70 *мл* К из 10 ч. III и 90 ч. КК пропускают смесь равномолярных кол-в C_2H_2, CH_3OH и NH_3 со скоростью: C_2H_2 85,7 *мл/час* на 1 *мл* К, CH_3OH 0,154 *мл/час* на 1 *мл* К, NH_3 85,7 *мл/час* на 1 *мл* К. Через 8—10 час. К активируют пропусканием смеси воздуха с миним. кол-вом водяного пара при 400—600°; в результате пропускания 1000 *л* C_2H_2 получают 2500—2700 *мл* жидкости, из которой после высушивания NaOH получают 1470—1590 *мл* пиридиновых оснований; перегонкой выделяют фракции: т. кип.<90—95° (1%); т. кип. 90—110° (4%); т. кип. 110—135° (41,2%, содержит 55—65% I); т. кип.>135—155° (11,4%); т. кип. 155—175° (10,9%); т. кип.>175° (7,4%). К 90 ч. каолина, активированного обработкой 10%-ной HCl, добавляют 10 ч. II, смесь сушат при 110°, помещают в трубку и при 400° 11 час. пропускают смесь 67 *л* C_2H_2, 95 *г* CH_3NH_2 и 34 *л* NH_3, затем пропускают 30—40 *л* воздуха при 500° и снова пропускают смесь газов; после пропускания 1000 *л* C_2H_2 получают 2650 *мл* жидкости, которую сушат и перегоняют; получают 540 *мл* фракции с т. кип. 110—125° (содержит 350 *мл* I), 95 *мл* фракции с т. кип. 125—135° (α-пиколин), 50 *мл* с т. кип. 135—155° (смесь β- и γ-пиколина), кро-

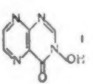
ме того, получают CH_3CN и высококипящие пиридиновые основания. Над 80 *мл* К из 20 ч. IV и 80 ч. КК при 400° пропускают смесь 39 *г* CH_3CHO (скорость 0,125 *мл/час* на 1 *мл* К), 38,5 *г* CH_3OH (скорость 0,09 *мл/час* на 1 *мл* К), 15 *г* NH_3 (скорость 50 *мл/час* на 1 *мл* К); перегонкой жидкости получают 12 *мл* фракции с т. кип. <110°, 11 *мл* с т. кип. 110—135°, 10 *мл* с т. кип. 135—155°, 6 *мл* с т. кип. >155°. Над 120 *мл* К из 10 ч. III и 90 ч. КК пропускают смесь 70 *л* C_2H_2, 70 *л* NH_3 и 230 *мл* II при 400°; через 11,5 час. активируют К пропусканием воздуха при 400—600° в течение 2—3 час.; после пропускания 1000 *л* C_2H_2 получают 3650 *мл* жидкости, из нее выделяют 850 *мл* непрореагировавшего II и следующие фракции: 170 *мл* с т. кип. <70°, 115 *мл* с т. кип. 140—155°, 1250 *мл* с т. кип. 155—175°, содержащей главным образом 2,4,6-коллидин, выход 38% (теор.) или 51,3% на использованный II. В. Каратаев

61695 П. Производство полихлорированных диоксанов (Production of highly chlorinated dioxanes) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Англ. пат. 737529, 28.09.55

Полихлорированные 1,4-диоксаны, имеющие в молекуле 3—8 атомов Cl, получают жидкофазным хлорированием при 10—80° 1,4-диоксана (I) или его производных, содержащих один или два заместителя, которыми могут быть алкилы, циклогексил, фенил, толил, бензил, алкокси- и арилоксигруппы или гетероциклич. радикалы. Хлорирование I при 15—30° протекает так, что образующиеся в процессе р-ции кристаллич. осадки дважды растворяются при продолжающейся обработке Cl_2 (они представляют собой тетра- и гексахлор-I, соответственно), затем образуется третий осадок. Фракционной перегонкой отделенной жидкости получают три-, тетра-, два гекса-, два гепта- и октахлор-I. Процесс ведут до включения в молекулу ≥3 атомов Cl. Р-ция протекает на солнечном свету или при искусств. освещении, в присутствии перекисей (в частности, перекиси, образующейся из I), J_2, Br_2, Fe, Al, PCl_3, $AsCl_3$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $SbCl_3$ или Cu_2Cl_2. Возможно проведение процесса при обычном, повышенном или пониженном давлении. Р-р I в CCl_4 обрабатывают Cl_2 при 20°; первоначально образующиеся кристаллы тетрахлор-I растворяются при дальнейшей обработке Cl_2. После окончания хлорирования удаляют CCl_4, продукт охлаждают до —20° и отделяют выпавший гексахлор-I, т. пл. 94°. Фракционной перегонкой остатка получают тетра-, пента-, гекса-, гепта- и октахлор-I. Если хлорирование I в CCl_4 проводят при 10—15°, образуются три- и тетрахлор-I. I хлорируют при 20°, отделяют кристаллы тетрахлор-I и продолжают хлорирование; фракционная перегонка продукта дает гекса- и гептахлор-I. I хлорируют при 20°; выпавшие кристаллы 2,5-дихлор-I растворяются при дальнейшей обработке; затем выпадает тетрахлор-I, при начале растворения которого прекращают процесс; фракционированием отделенного масла получают гексахлор-I, т. пл. 92°. Хлорированием I при 30° в течение 140 час. получают твердый гептахлор-I, т. пл. 56°, и жидкость, которая при дальнейшем хлорировании и фракционировании дает октахлор-I. Хлорирование I с поднятием т-ры в течение р-ции от 10 до 40° через 140 час. приводит к образованию гептахлор-I. Хлорирование при 50°, проводимое до прекращения р-ции, дает гептахлор-I, т. пл. 56°, который отфильтровывают, жидкость снова хлорируют при 50° и получают гептахлор-I, т. пл. 123°. Действием Cl_2 на 2,3-дифенил-I в CCl_4 при 20° получают смесь ди-, три- и тетрахлордифенил-I. При пропускании Cl_2 над поверхностью I при 20° в сосуде с внешним и внутренним охлаждением и поднятии т-ры до 50°, когда р-ция начинает протекать медленно, получают гептахлор-I. Этот же продукт получают хлорированием при 150° (а затем при 25—35°) I, свободного от обычно содержащихся в нем перекисей, но смешанного с перекисью бензоила. Обычное содержание перекисей в I может быть увеличено пропусканием O_2 через I (вместо добавления перекисей к I). И. Шалавина

61696 П. Окиси оксиптеридинов и способ их получения. Райт (Hydroxypteridine oxides and method of preparing the same. Wright William B., Jr) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 517309, 11.10.55

3-Оксиптеридинон-4 ф-лы (I) получают нагреванием 3-амино-2-пиразиногидроксамовой к-ты с алкильным



эфиром ортомуравьиной к-ты, напр. ее этиловым эфиром, в присутствии $(CH_3CO)_2O$, а затем — с едкой щелочью. О. Черноцов

61697 П. Производные пиримидина (Pyrimidine compounds.) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc.]. Англ. пат. 730499, 25.05.55

2-амино- и 2-ацетиламино-4-окси-5-(4′-хлорфенил)-6-этилпиримидин получают конденсацией гуанидина с этиловым эфиром 2-(4′-хлорфенил)-3-оксопентановой к-ты (I — эфир) в среде 15—40%-ного олеума с последующим (в случае надобности) ацетилированием продукта р-ции. Сульфат гуанидина конденсируют с I в 20%-ном олеуме. Карбонат гуанидина конденсируют аналогичным образом и продукт ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине. I получают гидролизом этилового имидоэфира 2-(4′-хлорфенил)-3-оксопентановой к-ты, который готовят из соответствующего нитрила, образующегося при конденсации этилпропионата с 4-хлорбензилцианидом. В. Щекин

61698 П. Метод получения этилениминопиримидинов. Хитчингс, Элион (Ethyleneiminopyrimidines and method of making. Hitchings George H., Elion Gertrude B.) [Wellcome Foundation Ltd.]. Канад. пат. 514927, 19.07.55

2,4-*бис*-(этиленимино)-6-хлорпиримидины получают р-цией 2,4,6-трихлорпиримидина с этиленимином в р-рителе в присутствии в-в, связывающих кислоты. В. Смит

61699 П. Способ получения 2-аминотиазола. Эллингер, Хейуэрт, Миллер (Verfahren zur Herstellung von 2-Aminothiazol. Ellinger Leo Philipp, Haworth John Wynne, Miller Samuel Aaron) [The British Oxygen Co. Ltd]. Пат. ФРГ 933865, 6.10.55

α,β-Дигалоидэтилацетат, в частности 1,2-дихлорэтилацетат, образующийся при обработке винилацетата Cl_2 при низкой т-ре (выделение дихлорэтилацетата из реакционной смеси не обязательно; необходимо удаление избыточного Cl_2), гидролизуют при 80—100° водой, охлажд. до 10—40° гидролизат смешивают с водн. р-ром тиомочевины (I) (р-р может содержать и другие N-содержащие соединения, в частности мочевину), смесь нагревают при 90—105° и выделяют 2-аминотиазол. Так, продукт, полученный обработкой 54 *г* винилацетата Cl_2 до поглощения 35,5 *г* Cl_2, нагревают 15 мин. с 62,5 *мл* воды при 85° и перемешивании, гомог. р-р смешивают при 20° с р-ром 38 *г* I в 120 *мл* воды, смесь нагревают 1 час при 95°, после чего при 0° обрабатывают 150 *мл* 45%-ного водн. NaOH, осадок после фильтрования высушивают и экстрагируют 200 *мл* эфира. После отгонки эфира получают светло-желтый 2-аминотиазол, выход 90%, считая на израсходованную I. Я. Кантор

См. также: Анализ: метанола и фурфурола 60890; уксусного ангидрида 60896, 60909; алифатич. аминов 60898; фенола 60901; ацетальдегида 60902; нефтехимич. синтез 61465; получение этилена крекингом углеводородов 61480; сульфокислоты из отходов произ-ва фурфурола 61486; оксосинтез 61576; синтез капролактама 60480; р-ция Фриса 60510; сульфирование нафталина 60552; произ-во дихлордифенилтрихлорэтана 61089; произ-во гексахлорциклогексана 61131; произ-во фосфорорганич. соединений 61133—61135; получение уксусной и муравьиной к-т из их солей 62179.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

61700. Столетие синтетических органических красителей (1856—1956): избранные книги. Р о с е н с (100 gaar synthetische organische kleurstoffen (1856—1956): een selectie van boeken. R o o s e n s L.), Ind. chim. belge, 1956, **21**, № 12, 1293—1302 (флам.; рез. франц., англ., нем.).

Обзор важнейших книг, изданных в 1856—1956 гг. Библ. 97 назв. В. У.

61701. Научно-техническая конференция по вопросам синтеза и применения органических красителей. М о р ы г а н о в П., Хим. пром-сть, 1956, № 6, 382—383; Текстильная пром-сть, 1956, № 9, 33—35

Краткая информация о состоявшейся в мае 1956 г. в Ивановском хим.-технологич. ин-те научно-технич. межвузовской конференции. В. Уфимцев

61702. Сернистые красители. К р и с т, Р а п п (The sulfur dyes. C r i s t J o h n L., R u p p R. E.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, **46**, № 3, P-83—P-86 (англ.)

Производство сернистых красителей в США составляет 16% в весовом и 3,5% в ценностном выражении от общей выработки красителей. Рассмотрены свойства сернистых красителей, их преимущества и недостатки при применении. Указаны области, в которых они могут применяться с хорошими результатами, и случаи, в которых они непригодны. Возможности произ-ва сернистых красителей в будущем, ведущиеся исследования и возможные успехи. Рассмотрены различные способы крашения сернистыми красителями тканей и пряжи с учетом последних достижений в этой области. В. Уфимцев

61703. Современные направления в области красителей для ацетатного шелка. I. Антрахиноновые красители. Н а й к и (酢酸繊維素用染料の最近の 向 .1. (アントラキノ ン系染料) . 内木 光). 繊維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, **12**, № 3, 227—234 (японск.)

Обзор работ за 1942—1954 гг. Библ. 85 назв. С. Петрова

61704. Достижения в области фталоцианиновых красителей для текстильных изделий. Б а у к е р (Developments in phthalocyanines for textiles. B o w k e r E. E.), Dyer, 1957, **117**, № 5, 355—360 (англ.)

Обзор. Применение пигментов как таковых, превращение их в формы, обладающие сродством к волокнам, и получение или синтез фталоцианиновых пигментов на волокне. Применение пигментов для крашения искусств. и синтетич. волокон в массе. Пигментная печать. Введение в молекулу фталоцианина сульфогрупп для сообщения сродства к волокну. Сернистые красители из фталоцианинов. Алциан голубой. Индантреновый бриллиантовый голубой 4G. Алциан Х-красители. Астразон голубой 6GLL (для крашения ацетатного шелка и акрилонитрильных волокон). Хромирующиеся красители. Фталоцианиновые красители, образующиеся на волокне: фталотроп В и фталогены. Применение фталогенов для печати совместно с кубовыми красителями. В. Уфимцев

61705 П. Способ получения хромсодержащих моноазокрасителей. Х е й н а (Verfahren zur Herstellung von chromhaltigen Monoazofarbstoffen. H e y n a J o h a n n e s) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 953103, 29.11.56

Cr-содержащие моноазокрасители получают из *о,о'*-диокси- или *о*-окси-*о'*-карбоксиазокрасителей, не содержащих сульфогрупп и содержащих 1 или 2 группировки $—SO_2CH_2CH_2OSO_3H$, превращением их при обработке Cr-отдающими реагентами (кроме Cr-комплексов ароматич. *о*-оксикарбоновых к-т) в Cr-комплексные соединения и обработкой последних щел. реагентами. Cr-комплексы этих красителей пригодны для крашения шерстяных (ШВ) и полиамидных волокон; получаемые окраски обладают выдающимися прочностями к мокрым обработкам. 11 ч. 2-аминофенол-4-(β-оксиэтил)-сульфона (I) при 30—35° при размешивании растворяют в 32,5 ч. 90%-ной H_2SO_4, выливают на 200 ч. льда и при 0—5° смешивают с 45,7 ч. р-ра NaOH 40° Bé, диазотируют при 0—5° 12,2 ч. 5 н. $NaNO_2$, избыток разлагают прибавлением NH_2SO_3H и диазораствор нейтрализуют $NaHCO_3$ на дельта-бумажку. К р-ру 8,7 ч. 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (II) в 5,7 ч. NaOH 40° Bé и 21,3 ч. воды прибавляют 27,2 ч. кристаллич. Na-ацетата и 80 ч. воды и при 10—20° при перемешивании сочетают с диазораствором, по окончании сочетания нагревают до 60—80°, прибавляют р-р 30 ч. Cr-квасцов, 54,4 ч. Na-ацетата и 160 ч. воды и кипятят 3 часа, охлаждают до 30° и прибавлением NaOH выделяют Cr-комплекс I → II, окрашивающий ШВ в оранжево-красный цвет. Вместо хромовых квасцов можно применять сульфат-, фторид-, хлорид- или ацетат- Cr. Описано получение Cr-комплексов аналогичных красителей (указаны состав красителя и цвет окраски ШВ Cr-комплексом красителя): I → 1-(3'-хлорфенил)-3-метилпиразолон-5, оранжево-красный; I → 1-ацетиламино-7-нафтол, серый; антраниловая к-та → 1-[4'-(β-оксиэтилсульфонил)-фенил]-3-метилпиразолон-5, желтый; I → 1-карбэтоксиамино-7-нафтол, серый; 6-нитро-2-аминофенол-4-(β-сульфонилоксиэтил)-сульфон (III) → → II, ало-красный; 2-аминофенол-4-(β-сульфонилоксиэтил)-сульфон → β-нафтол, фиолетовый; III → 2'-нафтол-6-(β-сульфонилоксиэтил)-сульфон, фиолетовый; III → β-нафтол, серый. В. Уфимцев

61706 П. Способ получения коричневого хромсодержащего красителя (Verfahren zur Herstellung eines braunen, chromhaltigen Farbstoffs) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 300257, 16.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 33, 7791 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 291812 (РЖХим, 1954, 45549). Обработкой смеси эквимолекулярных кол-в азокрасителей общих ф-л (I и II) Cr-отдающими средствами, напр. NH_4-хромсалицилатом, таким образом, что в полученном комплексе на 2 молекулы азокрасителя содержится ⩽1 атом Cr, получают Cr-комплекс, окрашивающий шерстяные волокна из нейтр. или слабокислой ванны в глубокий коричневый цвет. В. Уфимцев

61707 П. Сульфированные 5-ациламино-1,9-изотиазолантроны. Б ю х е л е р, П е т е р (Sulfonated 5-acylamino-1,9-isothiazolanthrones. B ü c h e l e r P a u l, P e t e r A l b i n) [Sandoz A.-G.]. Пат. США 2733976, 7.02.56

Патентуются изотиазолантроновые красители общей ф-лы (I) (R — низший сульфированный алкил, напр. CH_2SO_3H, $CH_2CH_2SO_3H$, $CH(SO_3H)CH_3$, $CH(SO_3H)$-$(CH_2)_3CH_3$ или $(CH_2)_4CH_2SO_3H$), а также гидрофобные волокна (акриловые полимеры), окрашенные ими по Cu-ионному способу. I получают р-цией 5-ациламино-1,9-изотиазолантронов (ацил — остаток галоидированной жирной к-ты) с бисульфитами щел. металлов. 10 ч. 5-хлорацетиламино-1,9-изотиазолантрона, 30 ч. фенола, 65 ч. 40%-ного водн. р-ра $NaHSO_3$ и 34 ч. 30%-ного водн. NaOH размешивают при 100°; когда большая

N—S
RCONH O I

часть продукта будет растворяться в горячей воде, смесь выливают в 1000 ч. воды, нагревают до 95°, р-р фильтруют горячим и высаливают 100 ч. Na_2SO_4, после охлаждения отфильтровывают и промывают 10%-ным р-ром Na_2SO_4 I (R — CH_2SO_3H), окрашивающий полиакрилонитрильные волокна и изделия в желтый цвет с очень хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам. Аналогичные желтые красители получают из 5-(2′-хлорпропиониламино)-, 5-(1′-бромпропиониламино)-, 5-(1′-бромизовалериламино)-, 5-(1′-бромкапрониламино)- и 5-(5′-бромкапрониламино)- 1,9-изотиазолантронов. 100 ч. промытого мотка полиакрилонитрильного штапеля при 70° вводят в красильную ванну, содержащую 20 ч. медной пластинки или проволочной сетки (диаметр проволоки 0,2 *мм*) и 1 ч. I (R — CH_2SO_3H), 1 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 4 ч. конц. HCOOH и 4000 ч. воды и кипятят 80 мин., материал окрашивается в прочный желтый цвет. Ткань из полиакрилонитрильного штапеля печатают пастой состава: 30 ч. I (R — $C_2H_4SO_3H$), 50 ч. бутилкарбитола (бутилэтилового эфира диэтиленгликоля), 310 ч. воды, 500 ч. кристаллич. камеди 1 : 2, 50 ч. Cu_2O (1 : 1) и 60 ч. $(NH_4)_2SO_4$ (1 : 2), после чего сушат, запаривают 10 мин. при 104° без давления, 20 мин. при ~110° и 1,5 *ати*, промывают холодной водой, мылуют при 50—60° продуктом конденсации с жирной к-той и снова промывают, ткань окрашивается в желтый цвет с очень хорошими прочностями к свету, стирке и трению. В. Уфимцев

61708 П. Способ получения кубовых красителей. Зуттер, Керн (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Sutter Paul, Kern Walter) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 931971, 22.08.55

Кубовые красители получают р-цией 4-хлор-6,7-фталоил-хиназолинов, замещ. в положении 2 арилом, содержащим ⩾2 ядер (напр. дифенилилом или нафтилом), с 4-аминоантрахинон-2,1-(N)-бензолакридонами. Эти красители окрашивают в яркие зеленовато-желтые тона, отличающиеся хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам, пригодны для крашения при умеренных т-рах (при 40—50°), а также для набивки по тканям. 8 ч. 2-дифенилил-4-хлор-6,7-фталоилхиназолина и 6,1 ч. 4-аминоантрахинон-2,1-(N)-бензолакридона кипятят 30 мин. в 200 ч. фенола (выделяется HCl), прибавляют 200 ч. пиридина и охлаждают до ~50°, отфильтровывают и промывают спиртом зеленый порошок красителя, окрашивающий хлопковые волокна из фиолетово-коричневого куба в интенсивный желтозеленый цвет, обладающий выдающейся прочностью. Аналогичные красители получают с применением 4-аминоантрахинон-2,1-(N)-бензолакридона, замещ. Cl в положении 4, 5 или 6. 2-дифенилил-4-хлор-6,7-фталоил-хиназолин получают нагреванием 2-(4′-фенилбензоиламино)-3-цианантрахинона с PCl_5 в нитробензоле. 6 ч. 2-(нафтил-2′)-4-хлор-6,7-фталоилхиназолина и 4,8 ч. 4-амино-2,1-(N)-бензолакридона кипятят 30 мин. в 150 ч. фенола, прибавляют 150 ч. пиридина и по охлаждении до ~50° отфильтровывают и промывают спиртом темно-зеленый порошок красителя, окрашивающий хлопковые волокна из фиолетово-коричневого куба в интенсивный желто-зеленый цвет. Аналогичные красители получают с применением 4-аминоантрахинон-2,1-(N)-бензолакридона, замещ. Cl в положении 4,5 или 6. 2-(нафтил-2′)-4-хлор-6,7-фталоилхиназолин получают нагреванием 2-(2′-нафтоиламино)-3-цианантрахинона с PCl_5 в нитробензоле. В. Уфимцев

61709 П. Способ получения кубовых красителей. Мёргели, Керн (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Mörgeli Eduard, Kern Walter) [CIBA A.-G.]. Пат. ФРГ 940131, 8.03.56

Кубовые красители (К) получают ацилированием 4-аминоантрахинон-2,1(N)-бензакридонов, содержащих в акридоновом ядре присоединенное бензольное кольцо, свободное от трифторметильных групп, ненасыщ. ароматич. к-тами или их функциональными производными, а также их производными, содержащими заместители в ацильном остатке; после чего полученные К обрабатывают галоидирующими средствами. 3 ч. 4-аминоантрахинон-2,1(N)-1′, 2′(N)-бензакридона (I) и 5 ч. (или 1,65 ч.) хлорангидрида коричной к-ты в 78 ч. *о*-дихлорбензола (II) нагревают 30 мин. при 140—150°, по охлаждении отфильтровывают и промывают спиртом К, окрашивающий хлопчатобумажные волокна из красно-фиолетового гидросульфитного куба в интенсивный зеленовато-синий цвет с очень хорошими прочностями. Смесь 3 ч. *м*-бромкоричной к-ты (III), 104 ч. II (содержащего 2 капли пиридина) и 8 ч. $SOCl_2$ постепенно нагревают до кипения, по окончании образования хлорангидрида и образования прозрачного р-ра отгоняют избыток $SOCl_2$ и ~13 ч. II, при 90° прибавляют 3 ч. I и нагревают 30 мин. при 140—150°, по охлаждении отфильтровывают и промывают спиртом К, окрашивающий из красно-фиолетового куба в интенсивный синий цвет. Аналогичные К получают при применении, вместо III, эквивалентного кол-ва *о*-хлоркоричной к-ты (несколько краснее) или *п*-хлор- или *п*-бромкоричной к-т (несколько зеленее); при применении хлорангидрида, полученного из 2,5 ч. *п*-фенилкоричной к-ты и 3 ч. I (1 час, 140—150°) получают К, окрашивающий в зеленовато-синий цвет. Конденсацией 4-(*п*-аминоциннамоиламино)-антрахинон-2,1(N)-1′, 2′ (N)-бензакридона (полученного конденсацией I с хлорангидридом *п*-нитрокоричной к-ты и восстановлением в щел. гидросульфитном кубе) с хлорангидридом бензойной, *п*-хлорбензойной, *п*-бромбензойной или *п*-дифенилкарбоновой к-ты получают К, окрашивающие в сероватый сине-зеленый цвет. Окраски, полученные при применении этих К, на хлопчатобумажных волокнах практически не изменяют своего оттенка при обработке содовыми р-рами. В. Уфимцев

61710 П. Способ получения кубового красителя, окрашивающего в красный цвет. Робль (Verfahren zur Herstellung rotfärbender Küpenfarbstoffe. Robl Rudolf) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 946471, 2.08.56

Кубовый краситель ф-лы (I) (X-амино- или нитрогруппа), окрашивающий в красный цвет, получают р-цией 1-амино-4-хлорантрахинона (II) с галоидангидридом 1-амино-, 1-галоид- или 1-нитроантрахинон-2-карбоновой к-ты, причем присутствующий галоид во всех случаях, а NO_2-группу, по желанию, превращают в аминогруппу. Полученные красители обладают очень высокой светопрочностью, особенно хорошей ровняющей способностью. I, где X — NH_2, может быть превращен в сернокислый эфир своего лейкосоединения. Смесь

25,8 ч. II, 82,6 ч. хлорангидрида 1-аминоантрахинон-2-карбоновой к-ты и 310 ч. безводн. $C_6H_5NO_2$ (III) нагревают при размешивании при 135—140° до окончания р-ции; краситель отфильтровывают горячим и промывают III и CH_3OH. Смесь 25,8 ч. II, 30,5 ч. хлорангидрида 1-хлорантрахинон-2-карбоновой к-ты и 375 ч. III нагревают при 135—140° до окончания р-ции, затем при 180° через смесь пропускают NH_3-газ до окончания замещения атома Cl на аминогруппу и выделяют I (X— NH_2). Аналогичным образом I получают из 25,8 ч. II, 31,6 ч. хлорангидрида 1-нитроантрахинон-2-карбоновой к-ты (IV) и 310 ч. III; причем вместо обработки получаемого из II и IV нитроациламина NH_3-газом, его отделяют и нитрогруппу восстанавливают до аминогруппы при переводе в куб или обработкой Na_2S в щел. среде. К суспензии 29,7 ч. 1-нитроантрахинон-2-карбоновой к-ты в 310 ч. III прибавляют 29 ч. $SOCl_2$, 1 ч. пиридина и 25,8 ч. II, смесь нагревают при 120—125° до окончания р-ции, затем нитроациламин выделяют или отгоняют избыток $SOCl_2$ и при 180° пропускают NH_3-газ до окончания превращения нитрогруппы в аминогруппу. В. Уфимцев

61711 П. **Способ получения антрахинонилен-1,2-имидазолов.** Арним (Verfahren zur Herstellung von Anthrachinonylen-1,2-imidazolen. Arnim Karl von) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 940832, 29.03.56

Антрахинонилен-1,2-имидазолы общей ф-лы (I) (Ia, R — CH_3; Iб, R — CH_2COCH_3) получают р-цией 1,2-диаминоантрахинона (II) с ацетоуксусным эфиром (III) в нейтр. среде или в присутствии к-т или кислых солей; можно также вести р-цию сначала в нейтр., и затем в кислой среде, а затем обрабатывать щел. средствами. 100 ч. II размешивают на холоду с 500 ч. III, постепенно прибавляют 100 ч. 96%-ной H_2SO_4 и кипятят ~ 2 часа, по исчезновении фиолетового окрашивания охлаждают и отделяют осадок 148 ч. сульфата μ-метилантрахинонилен-1,2-имидазола (Ia), 2-час. кипячением последнего в 2000 ч. воды и разбавлением 10 000 ч. воды выделяют основание Ia, выход 95%, т. пл. 317—318° (из лед. CH_3COOH, сп. или пиридина). 20 ч. II в 100 ч. 80%-ной H_3PO_4 размешивают на холоду и постепенно прибавляют 20 ч. III и, не выделяя тотчас же выпавший продукт, продолжают перемешивание, в течение 12 час. выпадает фосфат Ia. 100 ч. II кипятят с 500 ч. III, сначала образуется 1-ацетоацетиламино-2-аминоантрахинон (который можно выделить охлаждением), реакционную массу кипятят еще 2 часа и отфильтровывают μ-ацетонилантрахинонилен-1,2-имидазол (Iб), выход 94%, длинные фиолетовые иглы, т. пл. 317°. 10 ч. Iб и 500 ч. 10%-ного р-ра NaOH доводят до кипения, по охлаждении выделяют 4 ч. Ia. 25 ч. II и 250 ч. III размешивают на холоду, прибавляют $NaHSO_4$ до перехода окраски из красно-фиолетовой в желто-коричневую и короткое время кипятят, получают с колич. выходом Ia. В. Уфимцев

61712 П. **Кубовые красители.** Байер, Кауэр (Colorants à cuve. Bayer Otto, Cauer Ernst). Франц. пат. 1108707, 17.01.56

В качестве кубовых красителей применяют: а) Co-фталоцианин (I) и продукты его замещения, гидрофильный характер которых повышен введением соответствующих заместителей, (напр. сульфогруппы), б) смесь гидрофильного I с негидрофильным I, напр. смесь сульфокислоты I с незамещ. I, содержание в смеси сульфокислоты I (рассчитанное на моносульфокислоту) составляет ~15—40%. 1,6 ч. I вводят понемногу в 20 ч. 10%-ного олеума, нагревают 4 часа при 35—38°, пока разб. водой нейтр. проба начнет растворяться при нагревании с пиридиновой водой, что достигается при введении 2,7—2,9% S в I. В этот момент сульфирование прекращают и при т-ре < 40° массу разбавляют 36 ч. H_2SO_4 66° Bé; когда в р-ре остается лишь небольшое кол-во свободного SO_3, при т-ре<25° прибавляют 2,4 ч. I; по растворении I смесь при размешивании выливают в воду со льдом, отфильтровывают и промывают горячей водой краситель, окрашивающий хлопковые волокна из оливкового куба в чистые интенсивные зеленовато-синие цвета с превосходной прочностью к свету. Аналогичный краситель получают из 20 ч. I и 150 ч. 10%-ного олеума (2—3 часа, 45—48°). Фталоцианиновый краситель, способный переходить в куб, получают из 10,36 ч. фталевого ангидрида (II), 2,86 ч. Na-соли 4-сульфофталевой к-ты, 3,74 ч. 83%-ного $CoSO_4$, 2,34 ч. NH_4Cl, 29 ч. мочевины и 0,34 ч. NH_4-молибдата (III). Смесь понемногу вводят в 20 объемн. ч. $C_6H_5NO_2$ при 180°, выдерживают при этой т-ре еще ~6 час. и в еще теплую смесь прибавляют при размешивании ~ 60 объемн. ч. CH_3OH, краситель отфильтровывают и промывают CH_3OH, кипятят с разб. HCl, вновь отфильтровывают и промывают водой для отделения примесей. После сушки получают ~10,8 ч. красителя, который после перерастворения из 100%-ной H_2SO_4 окрашивает хлопковые волокна из оливкового куба в чистые интенсивные синие цвета с превосходной прочностью к свету. Аналогично получают нагреванием смеси в-в в течение 6—7 час. при 180° следующие яркие фталоцианиновые красители (указаны исходные в-ва, р-ритель и цвет выкрасок на хлопковых волокнах): из 4,44 ч. II, 2,26 ч. фталимид-4-сульфамида, 1,55 ч. 83%-ного $CoSO_4$, 1,18 ч. NH_4Cl, 14,5 ч. мочевины и 0,18 ч. III в $C_6H_3Cl_3$, синий (при применении вместо фталимид-4-сульфамида, эквивалентного кол-ва 4-нитрофталевой к-ты (V), получают зеленовато-синий краситель); из 11,1 ч. II, 6,1 ч. фталимид-4-сульфометиламида (IV), 4,7 ч. 83%-ного $CoSO_4$, 2,5 ч. NH_4Cl, 24 ч. мочевины, 0,4 ч. III в $C_6H_3Cl_3$, синий; из 8,88 ч. II, 5,08 ч. 4-сульфодиметиламида фталевой к-ты, 3,74 ч. 83%-ного $CoSO_4$, 2,34 ч. NH_4Cl, 29 ч. мочевины, 0,34 ч. III в $C_6H_5NO_2$, синий; из 5,55 ч. II, 0,53 ч. тримеллитовой к-ты, 1,87 ч. 83%-ного $CoSO_4$, 1,177 ч. NH_4Cl, 14,5 ч. мочевины, 0,17 ч. III в $C_6H_5NO_2$, синий; из 8,5 ч. ангидрида 4-бромфталевой к-ты, 3,05 ч. IV, 2,35 ч. 83%-ного $CoSO_4$, 1,25 ч. NH_4Cl, 12 ч. мочевины, 0,2 ч. III в $C_6H_3Cl_3$, зеленоватый; из 16,9 ч. V, 3,1 ч. 83%-ного $CoSO_4$ 2,35 ч. NH_4Cl, 29 ч. мочевины и 0,35 ч. III в $C_6H_3Cl_3$, зелено-оливковый; из 6 ч. 4-ацетиламинофталевой к-ты, 1,26 ч. 83%-ного $CoSO_4$, 0,78ч. NH_4Cl, 9,8 ч. мочевины и 0,11 ч. III в $C_6H_5NO_2$, синевато-зеленый; из 7,36 ч. 4-метоксифталевой к-ты (VI), 1,87 ч. 83%-ного $CoSO_4$, 1,17 ч. NH_4Cl, 14,5 ч. мочевины и 0,17 ч. III в $C_6H_3Cl_3$, бирюзово-синий; из 13,32 ч. II, 6,33 ч. V 5,6 ч. 83%-ного $CoSO_4$, 3,51 ч. NH_4Cl, 43,5 ч. мочевины и 0,51 ч. III, от зеленого до синего; из 4,8 ч. дифенил-3,4-дикарбоновой к-ты (VII). 4,8 ч. IV, 1,84 ч. 83%-ного $CoSO_4$, 0,98 ч. NH_4Cl, 9,44 ч. мочевины, 0,16 ч. III в $C_6H_3Cl_3$, зеленовато-синий; из 3,68 ч. VI, 4,84 ч. VII, 1,87 ч. 83%-ного $CoSO_4$,

1,17 ч. NH_4Cl, 14,5 ч. мочевины и 0,17 ч. III в $C_6H_3Cl_3$, зеленовато-синий. 10 ч. I вносят при 120—130° в 100 ч. смеси $AlCl_3$ и NaCl (7 : 1), в реакционную смесь вводят фосген при 150—155°; р-цию прерывают, когда проба легко растворима в присутствии $Na_2S_2O_4$ + NaOH, но не растворяется или мало растворяется в одном NaOH; выделенный обычным способом краситель пригоден для крашения из куба, либо непосредственно, либо после сушки и замешивания в пасту с H_2SO_4 в присутствии равного кол-ва I. В последнем случае получают более красноватые и более интенсивные оттенки. Смесь 1 ч. I, 2 ч. безводн. $AlCl_3$ и 10 ч. II нагревают при 210° в течение 45 мин. до полного растворения пробы в присутствии $Na_2S_2O_4$+ NaOH и плохой растворимости в разб. NaOH, смесь может быть обработана в кислой или щел. среде; полученный краситель окрашивает из куба хлопковые волокна в зеленовато-синий цвет. 4 ч. I прибавляют при начальной т-ре 50° к смеси 12 ч. безводн. $AlCl_3$ и 24 ч. S_2Cl_2, т-ру повышают до 60° и поддерживают ее ~3 часа до растворения пробы в присутствии $Na_2S_2O_4$+ NaOH с образованием коричневато-оливкового куба; обработкой реакционной смеси разб. HCl выделяют зеленовато-синий краситель. Смесь 13,32 ч. II, 6,33 ч. V, 5,6 ч. 83%-ного $CoSO_4$, 3,51 ч. NH_4Cl, 43,5 ч. мочевины и 0,51 ч. III нагревают при перемешивании 5—6 час. в 44 объемн. ч. $C_6H_5NO_2$ при 180°, получают Co-(4-мононитрофталоцианин), восстанавливают его Na_2S в Co-моноаминофталоцианин и затем диазотированием и обработкой диазосоединения KSCN с последующим омылением превращают его в Co-(4-мономеркаптофталоцианин), окрашивающий хлопковые волокна из желто-оливкового куба в оттенки от зеленых до синих с превосходной светопрочностью. Аналогично получают Co-4,4′-димеркаптофталоцианин с теми же свойствами из 8,88 ч. II и 12,66 ч. V; Co-4,4′, 4″-тримеркаптофталоцианин из 4,44 ч. II и 18,99 ч. V; Co-4,4′, 4″, 4‴-тетрамеркаптофталоцианин из 25,32 ч. нитрофталевой к-ты без применения II (через Co-4,4′, 4″, 4‴-тетранитрофталоцианин). К смеси 49 ч. бензофенона, 4,53 ч. антрахинон-2″-карбоил-4′-амино-3,4-дициандифенила (полученного из 4′-амино-3,4-дициандифенила и хлорангидрида антрахинон-2-карбоновой к-ты), 3,84 ч. фталонитрила и 1,62 ч. безводн. $CoCl_2$ прибавляют небольшое кол-во пиридина и нагревают 3—4 часа при 240—245°, расплавленную массу охлаждают до ~80—90°, разбавляют 98 объемн. ч. CH_3OH и отфильтровывают краситель, окрашивающий хлопковые волокна из коричневато-желтого куба в зеленовато-синий цвет с хорошей прочностью к воде. Кубовый краситель, пригодный для крашения шерсти, получают из смеси 22 ч. мочевины, 18 ч. продукта конденсации 4-аминофталимида и бетаиндихлорида, 2,8 ч. 83%-ного $CoSO_4$, 1,8 ч. NH_4Cl, 0,25 ч. III и 2,2 ч. бензамида при перемешивании и нагревании в течение 2—3 час. при 180—185°; горячую массу разбавляют 440 объемн. ч. воды, подкисляют HCl и высаливают краситель 880 объемн. ч. р-ра NaCl; он растворяется в разб. минер. к-тах с синевато-зеленым цветом. Крашение фталоцианиновыми кубовыми красителями проводят следующим образом: 100 объемн. ч. пасты (= 1 ч. 100%-ного фталоцианинового красителя) вводят в 650 ч. воды и 7 ч. р-ра NaOH 38° Bé при 50°. Затем в смесь вводят 40 объемн. ч. р-ра $Na_2S_2O_4$ (1 ч. $Na_2S_2O_4$: 10 ч. воды) в течение 15 мин. при 50°, прибавляют 200 объемн. ч. р-ра Na_2SO_4 (1 ч. : 10 ч. воды), окрашивают, как обычно, 50 ч. хлопка в течение 1 часа при 50°, отжимают, окисляют на воздухе 10 мин., промывают холодной водой, обрабатывают разб. H_2SO_4 (2 объемн. ч. конц. H_2SO_4 : 1000 ч. воды), промывают водой, мылуют при 100° в р-ре марсельского мыла (2 ч. : 1000 ч. воды), промывают и сушат, получают интенсивные окраски от синего до зеленого цвета, зеленовато-оливковые или серые. Приведены еще 2 варианта способа крашения.

О. Славина

61713 П. Способ получения фталоцианина алюминия. Я г и, Х о р и (アルミニウムフタロシヤニンの製法.八木博, 堀忠喜) [住友化學工業株式會社, Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6686, 20.09.55

Al-фталоцианин (I) получают нагреванием смеси фталевого ангидрида или его производных, металлич. Al или Al-соли и соединения, образующего NH_3 в условиях р-ции, в среде инертного органич. р-рителя или разбавителя и в присутствии $TiCl_4$, а также первичного или вторичного амина или вторичного циклич. амина в качестве катализаторов. Суспензию 14,8 ч. фталевого ангидрида, 36 ч. мочевины (II), 1,9 ч. $TiCl_4$ и 0,8 ч. тонкой Al-стружки в 75 ч. хлорнафталина (III) при перемешивании нагревают 3 часа при 190—200°, по окончании р-ции охлаждают, прибавляют 200 ч. CH_3OH и кипятят 30 мин., фильтруют горячим, осадок обрабатывают разб. р-ром щелочи и разб. к-той, фильтруют, промывают водой, растворяют в 10-кратном кол-ве конц. H_2SO_4, сернокислый р-р по каплям выливают в смесь льда с водой, отфильтровывают, промывают водой и сушат 5,9 ч. I, выход 38,8%. Аналогично из 14,7 ч. фталимида, 30 ч. II, 0,7 ч. $TiCl_4$ и 4 ч. $AlCl_3$ в 75 ч. III (3 часа, 190°) получают 1,6 ч. I, выход 10,5%; из 16,6 ч. фталевой к-ты, 36 ч. II, 1,9 ч. $TiCl_4$ и 0,8 ч. Al-порошка в 75 ч. III (при 170° прибавляют 1,5 ч. моноэтаноламина и нагревают 6 час. при 190—220°) — 7,4 ч. I, выход 48,7%; из 14,6 ч. фталимида, 30 ч. II, 0,7 ч. $TiCl_4$ и 0,8 ч. тонкого Al-порошка в 75 ч. III (при 170° прибавляют 1,5 ч. пиперидина и нагревают 6 час. при 190—200°) — 7 ч. I, выход 46%; из 18,4 ч. монохлорфталевой к-ты, 65 ч. биурета, 1,9 ч. $TiCl_4$ и 0,8 ч. Al-стружки в 75 ч. III (при 170° прибавляют 1,5 ч. моноэтаноламина и нагревают 5 час. при 190—200°)— 14 ч. тетрахлор-Al-фталоцианина, выход 75%; из 14,3 ч. тетрахлорфталевого ангидрида, 18 ч. II, 0,9 ч. $TiCl_4$ и 0,4 ч. тонкого Al-порошка в 75 ч. III (при 170° прибавляют 0,7 ч. дигексиламина и нагревают 6 час. при 190—200°)— 11,1 ч. гексадекахлор-Al-фталоцианина, выход 76,6%.

С. Петрова

61714 П. Способ получения фталоцианина меди и его производных. Я г и (銅フタロシヤニン及びその誘導體の製法. 八木博) [住友化學工業株式會社, Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 843, 18.02.54

Cu-фталоцианин (I) и его производные получают нагреванием смеси фталевого ангидрида (II) или его производных с в-вами, образующими NH_3 в условиях р-ции в среде инертного органич. р-рителя в присутствии безводн. $AlCl_3$ и NH_4Cl в качестве катализатора. Суспензию 25 ч. II, 7,6 ч. безводн. $CuCl_2$ и 45 ч. мочевины в 70 ч. $C_6H_3Cl_3$ при перемешивании нагревают при 130° до расплавления, при 130—170° медленно прибавляют тонкорастертую смесь 8 ч. безводн. $AlCl_3$ и 2,5 ч. NH_4Cl и нагревают при перемешивании 7 час. при 180—200°, водяным паром отгоняют $C_6H_3Cl_3$, фильтруют, осадок обрабатывают щелочью и к-той, после чего переосаждением из H_2SO_4 выделяют 22 ч. I, выход 90,5%. Аналогично из 35,3 ч. нитрофталевой к-ты и 7,6 ч. безводн. $CuCl_2$ получают 22,5 ч. тетранитро-Cu-фталоцианина, выход 82,2%; из 33,9 ч. хлорфталевой к-ты и 6,9 ч. $CuCl_2$—22,5 ч. тетрахлор-Cu-фталоцианина, выход 82,2%. Суспензию 25 ч. II, 45 ч. мочевины и 2,5 ч. NH_4Cl нагревают при 170° до получения однородного плава, при 170—175° медленно прибавляют смесь 8 ч. безводн. $AlCl_3$ и 7,6 ч. безводн. $CuCl_2$, нагревают 6,5 час. при 180—200°, обрабатывают водой, щелочью и к-той и переосаждением из H_2SO_4 выделяют 15 ч. I, выход 61,7%.

С. Петрова

61715 П. Цианиновые красители и способ их получения (Colorants de la serie de la cyanine et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1078791, 23.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 641, 643 (франц.)]

Цианиновые красители общих ф-л (I) и (II) (Y — атомы, замыкающие гетероциклич. ядро; R — алкил, арил, аралкил или гидрированный арил; R^1 и R^2— алкил, арил, аралкил, гидрированный арил или гетероциклич. остаток) получают конденсацией амидов карбоксиметиленовых производных гетероциклич. оснований с первичными или вторичными аминами или третичными гетероциклич. аминами, содержащими активную метиленовую группу в присутствии кислых конденсирующих в-в. О. Славина

61716 П. Способ получения *о*-толуидин-лейкоиндофенола, диметиланилинлейкоиндофенола и дифениламинлейкоиндофенола. Кагэяма, Мацумото (オルソトルイヂンロイコインドフエノール、ヂアチルアニリンロイコインドフエノール又はヂフエニールアミンロイコインドフエノールの製造法○影山武雄，松本仁太郎) [日本化薬株式會社, Нихон каяку кабусики кайся]. Японск. пат. 8728, 29.11.55

о-Толуидин-I (II) (I — лейкоиндофенол), диметиланилин-I (III) и дифениламин-I (IV) получают восстановлением *о*-толуидин-индофенола (V) диметиланилининдофенола или дифениламин-индофенола (VI), соответственно, при обработке Fe-порошком в сернокислой среде, после чего полученные сульфаты II, III или IV нейтр-цией переводят в соответствующие основания. Р-р 15,7 ч. *о*-толуидина в 103 ч. 74%-ной H_2SO_4 при 4—8° конденсируют с 17,7 ч. *п*-нитрозофенола в форме 20%-ной пасты, получают р-р сульфата V, к которому прибавляют 75 ч. воды и 100 ч. льда и при низкой т-ре восстанавливают 9 ч. Fe-порошка, по окончании восстановления отфильтровывают сульфат II, полученную пасту суспендируют в 150 ч. воды и нейтр-цией 10 ч. NaOH выделяют и отфильтровывают II, выход 88%, т. пл. 160°. Р-р 16,9 ч. дифениламина в 72,6 ч. 84%-ной H_2SO_4 разбавляют 8,3 ч. воды и при 2—8° конденсируют с 12,3 ч. *п*-нитрозофенола, получают р-р сульфата VI, который аналогично восстанавливают с прибавлением Fe-порошка, воды и льда при низкой т-ре, по окончании восстановления прибавлением ~30%-ной H_2SO_4 выделяют и отфильтровывают сульфат IV, пасту суспендируют в 150 ч. воды и нейтр-цией 5%-ным NaOH выделяют IV, выход 95%, т. пл. 145°. II, III и IV применяют в качестве промежуточных продуктов в синтезе сернистых красителей. С. Петрова

61717 П. Способ получения кубовых красителей. Зибер (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Sieber Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 951388, 25.10.56

Кубовые красители получают нагреванием тетрагалоидпиренов с $AlCl_3$ при р-ре>100° и обработкой полученного продукта конденсации олеумом или конц. H_2SO_4 при нагревании. Красители окрашивают хлопковые волокна из сине-зеленого куба в коричневато-фиолетовые тона, обладающие очень хорошими прочностями, в особенности к мокрым обработкам. В плав смеси 500 ч. $AlCl_3$ и 100 ч. NaCl при 150° вносят 100 ч. тетрабром- или тетрахлорпирена, размешивают 45 мин. при 180°, охлаждают и выливают на смесь льда с разб. HCl, продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат. 30 ч. продукта конденсации постепенно вносят в смесь 193 ч. 20%-ного олеума и 113 ч. 100%-ной H_2SO_4 при 120—130°, размешивают ~3 часа и выливанием на воду выделяют кубовый краситель, выход очень хороший. В. Уфимцев

61718 П. Способ получения продуктов присоединения серного ангидрида к третичным органическим основаниям. Тарас (Process for preparing addition compounds of sulfur trioxide and tertiary organic bases. Taras John) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2739150, 20.03.56

Продукты присоединения SO_3 к третичным органич. основаниям получают охлаждением стехиометрич. кол-ва пиридина, N-метилморфолина, N-этилморфолина или пиколина до 0—10° и постепенным прибавлением SO_3 в кол-ве немного меньше стехиометрич. при хорошем размешивании при т-ре ≤40°. 276,5 ч. сухого пиридина охлаждают до 0—5° в смесителе Вернер-Пфейдерера с охлаждающей рубашкой, при непрерывном размешивании при т-ре ≤20° приливают 240 ч. SO_3, постепенно нагревают до 35° и размешивают еще 1 час при 35°, выход продукта присоединения ~100%. Приведены примеры аналогичного получения продуктов присоединения SO_3 к смеси β- и γ-пиколинов, к смеси 70% изомерных пиколинов и 30% пиридина и к N-этилморфолину. Получаемые продукты присоединения применяют в качестве сульфирующих или сульфатирующих реагентов (напр., для получения сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей в водн. среде). В. Уфимцев

61719 П. Способ получения тонкодисперсных паст нерастворимых в воде красителей. Раб, Хёрнле (Verfahren zur Herstellung von feindispersen Teigen wasserunlöslicher Farbstoffe. Raab Hans, Hörnle Reinhold) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 949284, 20.09.56

Тонкодисперсные пасты нерастворимых в воде красителей получают растиранием их совместно с>10% (лучше 50—90%) диспергирующих полигликолевых эфиров, а также с прибавлением воды или других пригодных разбавителей в таких соотношениях, что вязкость смеси в начале растирания составляет≥2000 *спуаз* (лучше 1 000 000 *спуаз*). Указанный способ позволяет быстро перевести указанные красители в тонкодисперсное состояние. Получаемые пасты пригодны для крашения в массе при прядении волокон полиакрилонитрила, вискозного и медноаммиачного шелка, для окраски лаков и пластич. масс, для пигментной печати, для окраски бумажной массы и обоев. 140 ч. моноазокрасителя (I) 2,5-дихлоранилин → → анилид-2,3-оксинафтойной к-ты, 100 ч. продукта конденсации (ПК) оксидифенила, $C_6H_5CH_2Cl$ и окиси этилена, полученного по пат. ФРГ 824929, обрабатывают 30 мин. в дисперсионном смесителе Вернер-Пфлейдерера при вязкости пасты>$1 \cdot 10^6$ *спуаз*, после чего разбавляют водой; получают пасту с величиной частиц 0,3—1μ. 180 ч. моноазокрасителя 4-хлор-2-толуидин →1-фенил-3-метилпиразолон-5 с 45 ч. ПК и 30 ч. воды при начальной вязкости пасты $1 \cdot 10^6$ *спуаз* перемешивают 20 мин. в смесителе, описанном в пат. ФРГ 813154, после чего медленно разбавляют водой; получают пасту с величиной частиц 0,2—2μ. Аналогично перемешиванием в указанном смесителе получают следующие дисперсные пасты (указаны загрузки исходных в-в, вязкость исходной пасты в *спуазах*, длительность перемешивания в мин. и величина частиц полученной пасты в μ): а) 140 ч. дисазокрасителя *о*-аминодифенил (II)→3,3′-диметил-4,4′-*бис*-(ацетоацетиламино)-дифенил ←II и 140 ч. изооктилфенилполигликолевого эфира, $1 \cdot 10^6$, —, ~0,5; б) 140 ч. Cu-фталоцианина и 90 ч. ПК, $1 \cdot 10^6$, 60, 0,5—1,5; в) 140 ч. I, 50 ч. ПК и 100 ч. воды, 2700—4000, 45, 0,3—1; г) 140 ч. I, 100 ч. ПК и 50 ч. воды, 80000—120 000, 0,3—1; д) 120 ч.

красной окиси Fe и 120 ч. ПК, $1 \cdot 10^6$, 45, 0,1—2 (с небольшой примесью агломератов с величиной частиц 10 μ). В. Уфимцев

См. также: Цианиновый 59957. Антрахиноновый 60598. Производн. малахитового зеленого 60650. Стильбеннафтазо как индикатор 60797. Природа компл. азотсоединений 60799. Изучение пантохром. фиолетового 60800. Азокрасители, аналитич. применения 60803. Фталоцианиновый 60937. Полупродукты 61679, 61681. Хлоразоловый розовый как антикоагулянт 20358Бх

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *О. В. Матвеева, А. И. Матецкий*

61720. **Окисление перйодатом целлюлозы и целлюлозы, обработанной формальдегидом. Керхольм** (Periodate oxidation of cellulose and formaldehyde — treated cellulose. Kärrholm Marianne), J. Text. Inst. Trans., 1956, **47**, № 9, T453—T463 (англ.)

Приводятся данные по кинетике окисления перйодатом целлюлозы (вискозного волокна) и целлюлозы, обработанной формальдегидом. Расход периодата на окисление целлюлозы становится линейной функцией времени лишь после того, как на каждый глюкозный остаток целлюлозы будет израсходовано по одному молю окислителя, т. е. с того момента, когда будет достигнута полная стадия окисления (по Малапраду). Предположения о том, что р-ция окисления протекает с различными скоростями в соответствии с различной доступностью. целлюлозы (выдвинутые для объяснения причины расхода периодата после достижения указанной стадии) не подтвердились. Достигаемая степень окисления целлюлозы, обработанной формальдегидом, значительно ниже, чем это следует из теоретич. расчетов, учитывающих кол-во связанных формальдегидом OH-групп. Это указывает на то, что после обработки CH_2O не все свободные гидроксильные группы, находящиеся в положении 2 и 3 к альдегидным группам целлюлозы, доступны для окисления. Исходя из допущения, что скорость р-ции между гидроксильными группами целлюлозы и периодат-ионом значительно больше скорости диффузии этого иона в волокне, была вычислена диффузионная константа периодат-иона. При этом использовалась методика, разработанная Олофсоном. Полученные коэф. диффузии имеют величину порядка $12{,}7 \times 10^{-10}$ *см²/мин* при 23°, что находится в соответствии с данными для сравнительно быстро диффундирующих прямых красителей. Формальдегидная обработка уменьшает скорость диффузии. Коэф. диффузии периодат-иона в целлюлозе, содержащей 2,7% фиксированного формальдегида, имеет величину $\sim 1{,}7 \times 10^{-10}$ *см²/мин*. П. Морыганов

61721. **Микроскопические наблюдения над частично ацетилированным хлопком и схожими волокнами. Трипп, Джуффрия, Де-Грёй** (Microscopical observations on partially acetylated cottons and related fibers. Tripp Verne W., Giuffria Ruth, DeGruy Ines V.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 1, 14—24 (англ.)

С помощью обычной и электронной микроскопии изучено влияние ацетилирования на морфологию и субмикроскопич. структуру хлопка. По мере увеличения числа ацетильных групп площадь поперечного сечения частично ацетилированного волокна возрастает, а показатель рефракции понижается. При низких стадиях этерификации наблюдается неравномерность хим. взаимодействия с волокном, выявляемая с помощью техники крашения и набухания. Частично ацетилированный хлопок постепенно утрачивает фибриллярный характер строения, что доказывается гладким внешним видом реплики поверхности волокна и результатами электронографич. исследования фрагментов частично ацетилированного волокна, раздробленного в мокром виде. О. Голосенко

61722. **Процесс цианоэтилирования. Программа широкого промышленного развития (способа).**—(The cyanoethylation process. A programme for large scale commercial development.—), Text. Mercury and Argus, 1957, **136**, № 3547, 533—539, 541, 543—544 (англ.)

Подробно рассматривается история, теория и техника проведения процесса цианоэтилирования (ЦЭ) хлопка. Процесс ЦЭ консервирует хлопок, стойко защищая его от плесени и гниения, делает его более устойчивым к сухому и влажному нагреванию, а также к разрушающему влиянию органич. и минер. к-т. Хлопок в свободном виде или в виде пряжи подвергают ЦЭ на красильных аппаратах. Ткани обрабатывают по плюсовочно-джиггерному или непрерывному способу, широким полотном. Приведены технологич. режимы и схемы производственных установок для ЦЭ хлопчатобумажных изделий. О. Голосенко

61723. **К вопросу исследования растворимых нецеллюлозных веществ льна. Менцель** (Beitrag zur Untersuchung von löslichen Nichtcellulosesubstanzen bei Flachs. Menzel Klaus—Christoph). Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, **8**, № 1, 14—21 (нем.; рез. англ., русск.)

Исследованы нецеллюлозные в-ва, содержащиеся в стебле, коре и древесинной части моченого и немоченого льна. Экстрагирование их производилось алкоголем, водой, щавелевокислым аммонием, HCl (к-той), NaOH. В результате мочки содержание водорастворимых и растворимых в щавелевокислом NH_4 в-в понижается, а содержание труднорастворимых в-в (HCl — NaOH) нарастает. Стланый лен содержит больше примесей, чем моченый. Представленные в таблицах результаты исследования длительности и условий мочки на содержание и фракционный состав нецеллюлозных в-в льна подвергнуты подробному обсуждению. К. М.

61724. **Значение pH среды для процесса анаэробной мочки льна. I. Течение анаэробной мочки льна в различных условиях pH. Селибер Г. Л., Алексеев В. А.,** Микробиология, 1957, **26**, № 1, 99—104 (рез. англ.)

Интенсивность мацерации льна находится в зависимости от pH среды. Оптимальные условия мочки создаются при pH мочильной жидкости в пределах 4,8—8,6. В щел. среде имеет место значительная задержка вымочки. При проведении мочки льна в забуференной жидкости выделен новый возбудитель анаэробной мочки. *Pl. pectinovorum desulfuricans* с физиологич. интервалом pH в границах 7,2—10,0. О. Голосенко

61725. **Набухание волокнистых протеинов. Моррисон, Ханлан** (Swelling of fibrous proteins. Morrison John L., Hanlan James F.), Nature, 1957, **179**, № 4558, 528—529 (англ.)

На основе сопоставления энергии сорбции и кол-ва поглощенных водяных паров кератином шерсти с таковыми же показателями фиброина шелка выведены общие закономерности явления набухания протеиновых волокон. Термодинамич. свойства кератина рассчитывались из данных определения теплот смачивания шерсти, содержащей адсорбированную и десорбированную влагу (явления гистерезиса не обнаружено) и из адсорбционной изотермы этого волокна (по отношению к водяным парам). Принимая энергию одиночной водородной связи в жидкой воде за 4,5 *ккал*, энергия H — связи при нулевой влажности оказалась 9,3 для кератина и 4,8 для фиброина (каждая моле-

кула H_2O образует 2 связи). С повышением гигроскопич. влажности — $\overline{\Delta H}$ быстро снижается и достигает для обоих протеинов величины 2,4 *ккал*. С ростом адсорбции влаги — $\overline{\Delta S}$ сначала снижается, затем нарастает до максимума, после чего вновь понижается. Такой ход кривой объясняется тем, что хим. сорбция влаги увеличивает, а набухание волокна дезорганизует порядок движения молекул. О. Голосенко

61726. **Определение аминокислотного состава серицина натурального шелка методом хроматографии распределения на бумаге. Алимов А. А.**, Сб. научно-исслед. работ. Ташкентск. текстильн. ин-та, 1956, вып. 3, 31—35

Исследован аминокислотный состав серицина белых коконов багдадской породы. Серицин извлекали из коконов дистил. водой при 100°, осаждали спиртом и гидролизировали 25%-ной HCl. Двухмерная хроматограмма показала наличие цистина, серина, глицина, треонина, аланина, тирозина, глутаминовой и аспарагиновой к-т, валина, лизина, гистидина, лейцина. Пролин и триптофан не обнаружены. Наличие аргинина требует проверки. О. Голосенко

61727. **Сорбция воды образцами натурального шелка. Усманов Х. У., Лютович А. С.**, Докл. АН УзССР, 1957, № 2, 31—35 (рез. узб.)

Изучена сорбция воды оболочками коконов, сырцовой нитью, отваренным шелком, капроновым волокном. Наибольшей сорбционной способностью обладают оболочки коконов, затем шелк-сырец и фиброин. Сорбционная способность капрона намного ниже. Показано, что автоматич. размотка коконов не изменяет гигроскопичности сырцовых волокон. Производственный способ размотки, связанный с применением обработки коконов горячей водой, несколько снижает сорбцию, вследствие уплотнения структуры шелка. О. Голосенко

61728. **Изучение жесткости серицина и фиброина, как составных элементов шелка-сырца. Судзуки** (二元成分的に見た生系の硬さに 關する研究. 鈴木三郎), 蚕 糸科學研究所彙報, Санси кагаку кэнкюсё ихо, Repts Silk Sci. Res. Inst., 1956, № 6, 27—59 (японск.; рез. англ.)

Жесткость (Ж) шелка (по отношению к растягивающим усилиям) в результате отварки снижается на 20—30%. Замочка понижает Ж сырца на 10—20%, но не влияет на Ж фиброина. При последующей сушке замоченного шелка (с сохранением начальной длины нити) Ж сырца восстанавливается. При кручении сырца пониженная Ж позволяет дать ему большее число кручений до разрыва, при меньшей усадке нити по длине. Жесткие нити сырца имеют более гладкую поверхность, испытывают меньшее трение и менее чувствительны к т-ре и влажности воздуха, чем отваренные нити. О. Голосенко

61729. **Изучение шлихтования основ из вискозного шелка. 10—14. Кувадзима** (化纖の經糸糊付に關する研究. 第 2 報. つぼ糊付について. 2. 桑島定雄), 東洋レーヨン株式會社集報, Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Tokyo Rayon Co., 1954, **9**, № 2, 45—57 (японск.; рез. англ.)

Шлихта (Ш) из «ажиномото» (пшеничный крахмал, из которого удалены протеиновые в-ва) и ржаного крахмала, так же как и шлихта из картофельного крахмала становится неустойчивой при добавлении сульфированного масла. Увеличение конц-ии пасты до 3% еще не дает удовлетворительных результатов. Ш из 3%-ного модифицированного крахмала показывает лучшие результаты. Наилучшее шлихтующее действие показал препарат «рейгом 92» (США). Альгинат Na сообщает хорошее туше, но шлихтующее действие его довольно плохое. С другой стороны, альгинатная Ш настолько устойчива, что может служить стабилизатором для крахмальной Ш. Ш из карбоксиметилцеллюлозы вполне устойчива и в присутствии масел не изменяется. На ее устойчивость не влияют размешивание, pH и добавки электролитов в процессе приготовления. Оптимальная конц-ия Ш ~0,7%. Действие Ш из поливинилацетата превосходное, но при конц-ии продукта выше 1% шлихтованная пряжа становится жесткой. О. Славина

61730. **Прогресс в области оптического беления. Бартковичс** (Postępy w dziedzinie bielenia optycznego. Bartkowicz S.), Przem. chem., 1956, **12**, № 3, 146—151 (польск.)

Рассматривается хим. строение оптич. белителей для текстильной пром-сти. Приведены ф-лы продуктов, описанных в патентной литературе и синтезированных в Лодзинском Политехнич. ин-те. О. Голосенко

61731. **Стойкость эффекта оптического беления. Бартковичс** (Trwałość efektów bielenia optycznego. Bartkowicz Stanisław), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1956, № 12, 83—97 (польск.; рез. русск., англ.)

Даны теоретич. соображения о возможности получения оптич. белителей, устойчивых к действию света. Осуществлен синтез продукта конденсации 1 моля дегидротио-*n*-толуидинсульфокислоты с 1 молем цианурхлорида и 1 молем *n*-аминосалициловой к-ты. Остающийся в циануровом кольце атом Cl замещен группой OH. При действии на полученный продукт виннокислой Cu получено комплексное соединение с 1 атомом Cu в молекуле. Эти соединения не были описаны в литературе. Исследована возможность повышения прочности эффекта беления за счет образования Cu-лака на волокне. Образование на ткани комплексного (Cu) соединения синтезированного продукта повышает его прочность к стирке на 1 балл, несколько улучшает его светоустойчивость, но ухудшает эффект беления. О. Голосенко

61732. **Взаимодействие целлюлозы с солевыми растворами и красильной ванной. Монкрифф-Иейтс, Уайт** (The interaction of cellulose with simple salt solutions and with dyebaths. Moncrieff-Yeates Mary, White Howard J., Jr), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, **46**, № 3, P 87—P 96 (англ.)

Для изучения адсорбции (А) катионов и анионов целлюлозой из солевых р-ров и из красильной ванны применена техника меченых атомов. А ионов Na^+ и SO_4^{-2} из чистых р-ров Na_2SO_4 изучалась при 25 и 90° и из р-ров Na_2SO_4, содержащих переменное кол-во прямого красителя (хризофенина G), при 90°. Также изучена А ионов Br из р-ров NaBr. При этом применены следующие радиоактивные изотопы: Na^{22}, Br^{82}, S^{35}. Величину А красителя устанавливали обычным спектрофотометрич. способом. Субстратом для изучения А служили одиночные монофиламентарные нити вискозного шелка (15 ден). Результаты А ионов из чистых солевых р-ров качественно интерпретируются в термах доннановского равновесия. В присутствии красителя эта закономерность нарушается (по-видимому) в связи с наличием электростатич. взаимодействия между абсорбированными анионами красителей. В процессе исследования была изучена также способность целлюлозы к катионному обмену и выявлена стабильность вискозных образцов. О. Голосенко

61733. **Изучение явления крашения в связи с кристаллической структурой волокон. V. Об отношении к накрашиванию кристаллических участков целлюлозных волокон. Миясака, Накамура** (纖維の結晶構造と染色性に關する研究。第 5 報. 各種染色條件における纖維素纖維結晶領域の染色擧動。宮坂 和 雄, 中村美智子), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, **12**, № 12, 903—906 (японск.; рез. англ.)

На примере избранных прямых красителей (К) (хризамин G, конго красный, прямой фиолетовый О) изучено отношение к процессу крашения кристаллич. областей (КО) природных и регенерированных целлюлозных волокон. Выявлено, что степень доступности КО для молекул К зависит от условий крашения. Как правило, поглощение красителя КО сильно изменяется в зависимости от конц-ии соли в ванне. При крашении в мягких условиях, обеспечивающих малую степень истощения ванны, поглощение красителя КО меньше, чем самого волокна. При обратных условиях КО показывает более сильное поглощение К, чем само волокно. При введении соли адсорбция К на кристаллич. участках нарастает сильнее, чем на поверхности самого волокна и при этом носит поверхностный характер. Эффект наиболее сильно проявляется при более высоких т-рах крашения, в присутствии значительных кол-в соли, и он, очевидно, связан с изменением сил сцепления или состояния коллоидальной дисперсности молекул красителей. Существует громадное отличие в отношении к процессу крашения КО, выделенных из волокна и находящихся в волокне. Это очевидно связано с тем, что КО внутри волокна не находятся в полном контакте с молекулами красителя (в процессе крашения) и полярные группы их остаются недоступными для последних. По-видимому подобными непрямыми экспериментами крашения весьма трудно установить механизм крашения микромолекулярной структуры волокон (См. РЖХим, 1956, 69625). О. Голосенко

61734. Изучение процесса крашения трудно окрашиваемых волокон (IV). Метод крашения, основанный на конденсации активных галоидных соединений с аминами (I). Я м а д а (難染性纖維染色の研究·第4報. アミンとハロゲン化合物による縮合染色について · その1.山田仁穗), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, **12**, № 11, 834—839 (японск.; рез. англ.)

Активные галоидные соединения, напр., тринитрохлорбензол, легко реагируют с различными свободными аминами, обеспечивая получение равномерных и прочных окрасок на некоторых видах волокон. Амины бензидинового ряда и основные красители со свободной аминогруппой при взаимодействии с $ClC_6H_2(NO_2)_3$ повышают свою светопрочность. Крашение происходит по механизму образования твердых р-ров. По способности к накрашиванию волокна располагаются в следующий ряд: пленка из винилхлорида > ацетатный шелк > винилон и хлопок > натуральный шелк. К. Маркузе

61735. Определение сродства кислотных красителей. С а д о в Ф. И., Ш и к а н о в а И. А., Текстильн. пром-сть, 1957, № 4, 39—41

Из рассмотренных способов определения сродства кислотных красителей к протеиновым волокнам наиболее целесообразны термодинамич. методы. Из них наиболее удобен способ определения сродства по величине pH, отвечающей 50%-ному насыщению активных групп волокна. О. Голосенко

61736. Изучение красильных свойств дисперсных ацетатных красителей в кислой ванне. Т а н а к а (酸添加染浴による分散型アセテート染料の染色性に關する研究 · 田中穎人), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. ann Cellulose Ind. Japan, 1956, **12**, № 11, 828—833 (японск.; рез. англ.)

Исследовано влияние уксусной и серной к-т на процесс крашения ацетатного шелка дисперсными красителями (5 азокрасителей и 4 красителя антрахинонового ряда). Примененные конц-ии к-т: 0; 0,005; 0,02; 0,1 и 0,5 *г/л*. Определялось изменение цвета (спектрофотометрически) и величины F (ур-ние Кубелка — Мунка). Выявлено, что к-ты мало изменяют максимум волны поглощения, но повышают величину F. В случае H_2SO_4 повышенные конц-ии к-ты вновь понижают значение F. К. Маркузе

61737. Физико-химическое равновесие при крашении полиамидных волокон кислотными красителями. I, II. Э л ё д, Н е й (Physikalisch-chemische Gleichgewichte bei Färbungen von Polyamidfasern mit Säurefarbstoffen. I, II. E l ö d E., N e y P.), Textil-Praxis, 1956, **11**, № 8, 821—825; № 9, 915—920 (нем.)

I. В результате проведенных лабор. исследований установлено, что поглощение красителя (К) волокном в системе водн. р-р кислотного К — перлон зависит как от физ.-хим. состояния р-ра К, так и от физ.-хим. свойств волокна. При крашении перлона кислотными К к-та К связывается как аминными, так и пептидными группами волокна. Взаимодействие к-ты К с аминогруппами волокна выражается в образовании хим. солеобразной связи; взаимодействие ее с пептидными группами волокна обусловлено более слабыми силами сцепления.

II. Опыты по крашению перлона кислотными К в присутствии соляной к-ты показали, что поглощение волокном К вначале увеличивается с повышением конц-ии к-ты. При слишком высоком содержании соляной к-ты К начинает осаждаться из р-ра и адсорбция его снижается. Это указывает, что поглощение К зависит не только от pH ванны, но также и от физ.-хим. состояния К в водн. р-ре. Н. Цветков

61738. Эволюция методов обработки хлопчатобумажных тканей. Б о л ь д ж а н и (L'évolution de la manutention des articles coton. B o l g i a n i A.), Ind. text., 1956, № 836, 519—524 (франц.)

Общий обзор развития методов крашения, печати и отделки хлопчатобумажных тканей (См. РЖХим, 1957, 42451). О. Голосенко

61739. Облагораживание химических волокон. Б р у н ш в е й л е р (Die Veredlung der chemischen Faserstoffe. B r u n n s c h w e i l e r E.), Textil-Rundschau, 1956, **11**, № 12, 709—723 (нем.)

Обзорный доклад по методам крашения и отделки различных видов хим. волокон.

61740. Крашение волокон из триацетата целлюлозы. У о л с (Das Färben von Zellulose-Triacetatfasern. W a l l s I. M. S.), SVF-Fachorgan Textilveredlung, 1956, **11**, № 5, 233—241 (нем.)

Обстоятельно рассматриваются химико-красильные свойства триацетатного волокна (ТВ) и дается подробная технич. информация по крашению этого волокна дисперсными и образуемыми на волокне нерастворимыми азокрасителями, крашению смешанных, содержащих ТВ изделий, проведению процесса термофиксации. Обсуждается проблема прочности получаемых на ТВ окрасок. О. Голосенко

61741. Крашение акриловых волокон. К о р б ь е р (Acryliques et teinturiers. C o r b i è r e J.), Teintex, 1957, **22**, № 1, 17, 19—20, 23, 25—26, 29, 31—32 (франц.)

Подробно рассматриваются методы обработки изделий из французского полиакрилонитрилового волокна — крилора (К). Даются рекомендации по подготовке, термич. обработке К, отбелке хлоритом, крашению К основными, дисперсными и кислотными красителями. Приводятся также краткие указания о методах крашения смешанных изделий, содержащих К. О. Голосенко

61742. Отделка найлона. К а м р и (Definition of nylon. C o m e r y S.), Text. J. Australia, 1955, **30**, № 6, 761—765 (англ.)

Общие указания о проведении процессов подготовки, фиксации, крашения и отделки изделий из найлона и рекомендуемые режимы. А. Роговина

61743. О значении отражения ИК-лучей окрашенными текстильными изделиями. Ф р и ч е, К р а х т

(Über die Bedeutung der Infrarotreflexion bei gefärbten Textilien. Fritsche Ernst, Kracht Manfred), Textil-Praxis, 1957, **12**, № 1, 58—61 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Иногда требуется так окрасить материал, чтобы он не был заметен среди окружающих предметов при ИК-фотографировании. В статье поясняются способы подбора смеси красителей для этой цели. К. Маркузе

61744. **Улучшенный способ крашения филаментарного найлона. Хиндл** (Improved filament nylon dyeing. Hindle Walter H.), Mod. Text. Mag., 1957, **38**, № 3, 70—71, 83; 91; Text. Bull., 1957, **83**, № 1, 81—84 (англ.)

Прямые и кислотные красители (К), обеспечивающие возможность прочного крашения полиамидных волокон, не находят должного практич. использования в крашении изделий из филаментарного найлона (ФН), поскольку они приводят к получению тканей с заметной полосатостью, обусловленной неравномерными свойствами нитей. Поэтому для крашения подобных изделий обычно применяют хорошо эгализирующие на ФН, но непрочные дисперсные К. В результате исследовательской работы фирмы Chemstrand Corp. разработан способ перевода кислотных и прямых К в состояние дисперсии, который обеспечил возможность их широкого использования в крашении изделий из ФН. Метод основан на осаждении К катионактивными препаратами типа четвертичных аммониевых оснований с одновременным переводом этих осадков в состояние устойчивой дисперсии. Из 220 испытанных прямых и кислотных К около 35 К оказались пригодными для крашения ФН по новому методу, названному «Chemnyle»-процессом. Крашение изделий кислотными и прямыми К производят в обычных условиях при 88—93° в присутствии спец. вспомогательного продукта и муравьиной к-ты (pH 3,5). Избранные К обеспечивают получение равномерных и ярких окрасок, выдерживающих испытание на прочность к мылу при 50—60°. Для получения окрасок, устойчивых к стирке при 70°, применяют последующую их обработку катанолем или хромовыми солями. Светопрочность избранных К от применения катионактивного продукта не ухудшается. К. Маркузе

61745. **Применение *п*-аминоазобензола при черноанилиновой печати. Аронович** (Utilizarea paraaminoazobenzenului la imprimarea cu negru de anilină. Aronovici G.), Ind. textilă, 1956, **7**, № 12, 555—558 (рум.; рез. русск., нем.)

Применение черного анилина иногда вызывает повреждение волокна. Поэтому в состав краски вводят добавки, понижающие вредное влияние HCl. Опыт и практика показали, что в присутствии *п*-аминоазобензола достигается снижение расхода анилиновой соли, при одновременном углублении интенсивности черной окраски. *п*-Аминоазобензол образуется в среде печатной краски из анилиновой соли, если в состав краски вводят небольшие кол-ва нитрита натрия. Состав печатной краски (в *г/кг*): 46 анилинового масла, 35 HCl (к-ты), 1 $NaNO_2$, 168 воды, 700 загустки, 15 $KClO_3$, 35 $K_4Fe(CN)_6$. К. Маркузе

61746. **Индантреновые красители в высокодисперсной форме и их использование на практике. Шлотман** (Indanthren-Farbstoffe in hochfeiner Verteilung und ihre Verwendung in der Praxis. Schlottmann Arnold), Textil-Praxis, 1957, **12**, № 1, 62—69 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Выпуск индантреновых красителей (К) в высокодисперсной форме значительно облегчил и упростил использование этих К в аппаратном крашении пряжи на паковках и в крашении тканей по пигментно-плюсовочному способу (с последующим восстановлением и проявлением окраски в горячем металле, масле или паровой атмосфере). Помимо рекомендаций по практич. использованию высокодисперсных К для указанных целей, обсуждаются простейшие способы контроля степени дисперсности индантреновых К (фильтрование, седиментация, капельная проба, микроскопия). К. Маркузе

61747. **Расчет заправочной концентрации индантреновых красителей для воспроизведения одинаковых по глубине окрасок на немерсеризированном хлопчатобумажном материале. Шнейдер** (Berechnung der «Indanthren» — Farbstoffansätze von IW-und IN-Farbstoffen für farbtiefengleiche Anschlusspartien auf nichtmercerisiertem Baumwollmaterial. Schneider Erich), Textil — Praxis, 1957, **12**, № 3, 270—276, 8, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Поскольку конц-ия данного красителя (К) в остаточной ванне при равной глубине выкраски не зависит от примененного модуля ванны, возможно, исходя из известного показателя субстантивности К (определенного для модуля 1 : 20), математически рассчитать требующуюся навеску К для воспроизведения данной окраски при любом ином модуле ванны. Приводятся примеры вычислений, а также готовые таблицы, позволяющие сразу находить необходимые расчетные данные для К с разной степенью выбираемости при применении их в аппаратном и джиггерном крашении при различных модулях ванн. О. Голосенко

61748. **Кривые выбираемости красителей. Сообщение 1. Методы определения и построения кривых выбираемости и практическое использование их. Сообщение 2. Исследование красильных свойств кубовых красителей. Хафенрихтер** (Die Aufziehkurven von Farbstoffen. 1 Mitt. Die Bestimmungsmethoden und Darstellungsformen der Aufziehkurven und ihre praktische Auswertung. 2. Mitt. Untersuchungen über das färberische Verhalten der Küpenfarbstoffe. Hafenrichter Siegfried), Textil — Praxis, 1957, **12**, № 2, 171—176, 10; № 3, 265—268, 8 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На выбираемость (В) кубовых красителей (К) из ванны оказывают большое влияние т-ра крашения, щелочность ванны и конц-ия электролита. Для рационального использования К и умелого применения их в смесях необходимо знать индивидуальные свойства каждого К. В помощь красильщику приводятся подробные таблицы, в которых отражены свойства более 70 марок кубовых К, выпускаемых фирмой БАСФ (ФРГ). В таблицах отражены: степень В отдельных К при трех типовых методах крашения, кинетика В по времени, влияние добавки соли, В при разных т-рах крашения, влияние модуля ванны, процент истощения ванны при разных конц-иях К. В 1 сообщении подробно изложена лабор. методика определения выбираемости красителей и построения соответствующих кривых. О. Голосенко

61749. **Применение кубовых красителей для крашения полиамидных волокон. Сообщение 1. Шёнпфлуг** (Die Anwendung von Küpenfarbstoffen zum Färben von Polyamidfasern. 1 Mitt. Schönpflug Ernst), Melliand Textilber., 1957, **38**, № 1, 62—65 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждается проблема крашения перлона и других полиамидных волокон кубовыми красителями. Для получения равномерных и насыщ. окрасок необходим тщательный контроль процесса крашения и подъем т-ры ванны в конце крашения до 90°. Даются указания по проведению восстановления красителя и выбору необходимых конц-ий NaOH и гидросульфита. Обращается внимание на значение введения в ванну защитных добавок ($NaNO_2$ и др.), предотвращающих перевосстановление красителей при повышенной т-ре. О. Голосенко

61750. Крашение на плюсовке. Виктор (Teinture au foulard. Victor A.), Teintex, 1957, **22**, № **1**, 35, 37—38, 41, 43 (франц.)
См. РЖХим, 1957, 49168

61751. Реакционноспособные красители. Виккерстафф (Les colorants réactifs. Vickerstaff), Teint. et apprêts., 1956, № 38, 264—272 (франц.)

Описывается ряд опытов, доказывающих, что «Проционовые» красители (ПК) (фирмы ICI) действительно химически взаимодействуют с целлюлозными волокнами, образуя (по-видимому) ковалентные связи. Молекулы ПК содержат сульфогруппы (одну или больше), сообщающие им водорастворимость, а также реакционноспособный атом галоида. ПК характеризуются слабыми субстантивными свойствами и большой диффузионной способностью. Будучи нанесены на волокно они легко с него удаляются при промывке. Фиксации их достигают обработкой оплюсованной ПК ткани в р-ре NaOH или Na_2CO_3 и последующим нагреванием. При этом от молекулы красителя отщепляется атом галоида, а остаток ее химически соединяется с остатком целлюлозы. Можно плюсовать ткань р-ром ПК, содержащим $NaHCO_3$. В этом случае фиксация красителя происходит при сушке, вследствие перехода $NaHCO_3$ в Na_2CO_3. Возможно крашение ПК текстильных изделий на обычном красильном оборудовании. В этом случае для повышения выбираемости красителя вводят в ванну большое кол-во электролита, а после установления равновесия добавляют Na_2CO_3. Набивку тканей ПК производят по бикарбонатному способу. Из загустителей пригодна только альгинатная загустка, так как крахмал и другие содержащие ОН-группы загустители взаимодействуют с ПК. ПК легко гидролизуются, поэтому красят ими при обычной т-ре, без подогревания ванны. Приводятся показатели прочности окрасок хлопка и шелка тремя существующими марками ПК, из которых следует, что все они хорошо выдерживают мыловку при 100°. Ведется большая исследовательская работа по созданию целой гаммы этих интересных красителей. К. Маркузе

61752. Обработка синтетических волокон по новейшим способам. Рой (Processing of synthetic yarns with the newer formulations. Roy Alexander P.), Text. Bull., 1955, **81**, № 9, 84—87 (англ.)

Практические указания по проведению отварки найлоновых тканей и крашению их хромирующимися красителями, крашению изделий из орлона дисперсными, основными и кислотными красителями, крашению дакрона дисперсными красителями. О. Голосенко

61753. Крашение и отделка смешанных изделий из дайнела и целлюлозных волокон. Риппер, Таунсли (How to dye and finish dynel-cellulosic fiber blends. Rippner F. C., Townsley H. K.), Text. Inds, 1956, **120**, № 5, 117—119 (англ.)

Практические советы и указания применительно к смесям дайнел с ацетилцеллюлозным и вискозным волокном. К. Маркузе

61754. Крашение синтетических волокон. Шокетт (Dyeing of the newer man-made fibres. Choquette P. J.), Canad. Text. J., 1956, **73**, № 7, 51—55 (англ.)

Обзор способов крашения синтетич. волокон и применения вспомогательных в-в для крашения. Библ. 13 назв. З. П.

61755. Гидросульфитное проявление при двухфазном методе печати кубовыми красителями (Дальнейшие возможности применения способа). Бернарди, Кюпперс (Die Hydrosulfit — Entwicklung beim Zweiphasen — Druckverfahren für Küpenfarbstoffe/ Weitere Einsatzmöglichkeiten für das Verfahren. Bernardy Gustav, Küppers Wilhelm), Textil — Praxis, 1956, **11**, № 1, 63—71 (нем.)

Нанесение на ткань после печати щел. р-ра гидросульфита может осуществляться: 1) в ванне плюсовки, 2) пикотажным валом на печатной машине (метод Дюпона). Двухфазный метод печати кубовыми красителями (К) позволяет сократить время запаривания при работе по плюсовочному методу до 20—30 сек., а по методу Дюпона — даже до 15 сек. Авторы подробно излагают технологию процесса и указывают на возможность использования двухфазного метода печати кубовыми К также для: 1) получения светлых кубовых фоновых окрасок при проявлении набитой ткани гидросульфитом, 2) резервных и полутоновых эффектов при плюсовании и печати кубовыми К, 3) цветных резервов кубовыми К по черно-анилиновому плюсу и печати, 4) набивки кубовых К в раппорт с черным анилином. П. Морыганов

61756. О набивке и плюсовании тканей из смешанных акрилонитриловых полимеров. Дюрст (Über das Bedrucken und Klotzen von Geweben aus Fasern aus Acrylnitrilmischpolymerisaten. Dürst Arnold), Textil-Praxis, 1957, **12**, № 1, 80 (нем.; рез. англ., исп., франц.)

Для набивки тканей из дайнела рекомендуется применение металлсодержащих ланазиновых красителей (фирмы Сандоц, Швейцария), которые в отличие от дисперсных, основных и кубовых красителей обеспечивают получение очень светопрочных красок. В состав печатной краски помимо красителя, загустки и воды вводят от 100 до 200 *г/кг* органич. р-рителя, содержащего гидроксильные группы (смесь фенола со спиртом, ацетоном или диоксаном, а также тиоэтиленгликоль, диэтиленгликоль или этилгликоль) и 50 *г/кг* тиомочевины. Высушенную ткань после печати запаривают 30 мин. при 100—101°, промывают и мылуют при 50—60°. Аналогичный, но менее загущенный состав применяют для плюсования тканей. О. Голосенко

61757. Печать на синтетических волокнах. Верденберг (Druck auf vollsynthetischen Fasern. Werdenberg H.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1956, **11**, № 2, 86—87 (нем.)

Обсуждаются методы прямой и вытравной печати по тканям из синтетич. волокон. Для набивки тканей из полиамидных волокон рекомендуется применение избранных кислотных прямых и металлсодержащих красителей типа неоланов и цибаланов, обеспечивающих получение прочных к свету и мокрым обработкам оттенков. Проблему вытравной печати и набивки тканей из полиэфирных и полиакрилонитриловых волокон еще нельзя считать разрешенной удовлетворительно. К. Маркузе

61758. Аппреты на основе виниловых полимеров. Аронович (Apret pe bază de polimeri vinilici. Aronovici G.), Ind. textilă, 1956, **7**, № 7, 322—325 (рум.)

Полимеры винила — поливинилхлорид, поливинилацетат (**I**) и поливиниловый спирт (**II**), применяемые для окончательной отделки ткани взамен крахмала, повышают устойчивость аппрета к действию стирки. Для аппретирования была использована 1%-ная водн. эмульсия продукта «Виначет Е», содержащего 50% I. Отделку проводили при $\sim$20° без добавления к рабочему р-ру вспомогательных материалов (сульфированного масла и др.); т-ра сушки 80°, скорость ткани при сушке 30 *м/мин.* При этом было израсходовано 100 *л* 1 %-ного р-ра «Виначет Е» на 1000 *м* ткани. По сравнению с крахмальным аппретом эффективность выразилась в снижении расхода материалов (при близкой стоимости этих продуктов) и снижении расхода пара при улучшении прочности аппрета к стирке. Автор считает необходимым дальнейшее изучение технологич. процесса с целью уточнения уд. расхода I в зависимости от назначения и вида ткани, оптимальной т-ры сушки, физ.-мех. свойств аппретированной ткани по сравне-

нию с необработанной, влияния добавок и pH рабочих р-ров. Первые опыты по использованию II показали полную возможность замены им крахмала, однако процесс требует дальнейшего исследования. Г. Маркус

61759. **Взаимодействие целлюлозы с некоторыми видами текстильных смол. Линекен, Дейвис, Йоргенсен** (Cellulose interactions with certain textile resins. Lineken E. E., Davis S. M., Jorgensen C. M.), Text. Res. J., 1956, 26, № 12, 940—947 (англ.)

Результаты изучения ИК-спектров пленок целлюлозы, обработанных формальдегидом, меламиноформальдегидными и мочевиноформальдегидными смолами, а также физ. -хим. свойств обработанных тканей указывают на наличие хим. взаимодействия между целлюлозой и этими продуктами. От степени хим. взаимодействия зависит величина достигаемого эффекта несминаемости. К. Маркузе

61760. **Изучение методов обработки тканей мочевиноформальдегидными смолами для придания им несминаемости. VII. Катализаторы для растворов мочевиноформальдегидного предконденсата. Хида** (尿素樹脂による織物の防皺加工に關する研究．第7報．初期縮合物處理液に對する觸媒について．飛田昌雄), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 5, 341—346 (японск.; рез. англ.)

Изучено влияние катализаторов (К) на изменение pH предконденсата в процессе нагревания, на достигаемый эффект несминаемости (ЭН) и его стойкость к процессу стирки. С точки зрения влияния на pH р-ра К делятся на 4 типа. К 1 типу относится HCl (к-та). Она при нагревании разлагает диметилолмочевину и вызывает образование NH_4Cl. Вследствие этого pH повышается и прочность ЭН к стирке ухудшается. Ко II типу относятся К со скрытой кислотностью, напр. пиколинмонохлоруксусная к-та. Она понижает pH р-ра в процессе нагревания и обеспечивает наиболее высокий и стойкий ЭН. III тип К занимает промежуточное положение между I и II. К нему относится $Al(Cl)_3$. К IV типу К относятся NH_4-соли неорганич. к-т. Они снижают pH р-ра. Однако после миним. значения pH наблюдается его быстрое нарастание. Избыток этого типа К оказывает отрицательное влияние, так как вследствие гидролиза NH_4Cl образуется HCl, которая разлагает диметилолмочевину. Это ведет к нарастанию pH. См. РЖХим, 1957, 32217. О. Голосенко

61761. **Применение несминаемых аппретов в отделке хлопка. Смит** (The application of crease — resistant finisches to cotton. Smith A. R.), Text. Res. J., 1956, 26, № 11, 836—851 (англ.)

Образцы хлопчатобумажных мерсеризованных и немерсеризованных тканей и тканей из вискозного шелка обработаны в лабор. условиях полуконденсатом немодифицированной метилолмочевины (I), стабилизированным полуконденсатом формальдегидмочевины (II), метилированной метилолмочевиной (III), метилолэтиленмочевиной (IV) и метилированным метилолмеламином (V) в конц.-иях 1, 2, 3, 4, 6, 10 и 14% (в расчете на твердый продукт), с тиоцианатом аммония в качестве катализатора. После высушивания, прогрева (10 мин. при 140°) и кондиционирования определялась сминаемость, прочность на растяжение и на продавливание. Эффект несминаемости и прочность образцов не обнаруживают прямой зависимости от кол-ва нанесенного на ткань в-ва. Снижение прочности на растяжение и на продавливание прямо пропорциональны достигнутому эффекту несминаемости. Вариация т-ры (110—140°) не отражается на найденных закономерностях. Повышение степени конденсации смол ухудшает гриф и сминаемость вискозных материалов и мало сказывается на поведении хлопка. По эффекту несминаемости на первом месте IV, затем следуют II и V. Эффективность II возрастает с повышением относительного содержания мочевины. Метилирование I повышает стабильность ванны, но имеет малое влияние на результаты отделки. Промывка улучшает прочность на продавливание, но ухудшает прочность на растяжение. Термопластичные добавки (эмульсии сополимеров стиролэтилакрилат, бутилметакрилат, этилакрилат, винилацетатэтилакрилат, бутадиенакрилонитрил, стиролвинилацетат) несколько улучшают прочность на растяжение, но ухудшают прочность на продавливание. Мерсеризация улучшает эффект действия смол. Прочность аппретированных материалов существенно зависит от структуры тканей. Л. Беленький

61762. **Влияние несминаемой обработки на окраски индигозолями. Штробах** (Der Einfluß der Knitterfest-Ausrüstüngen auf Anthrasolfärbungen. Strohbach Günter), Z. ges. Textilind., 1956, 58, № 13, 506—507 (нем.)

Обработка карбамидными смолами окрасок, произведенных на хлопке или вискозе индигозолями, несколько повышает светопрочность и весьма незначительно отражается на интенсивности и оттенке окрасок. Н. Абрамова

61763. **Несминаемая отделка текстильных материалов. Сивек** (Oplemenj ivanje tkanina radi manjeg gužvanja. Sivek Josip), Tekstil, 1957, 6, № 1, 40—43 (сербо-хорв.; рез. англ., нем., франц.)

Общий обзор состояния вопроса. Даны рекомендации по практич. использованию способов несминаемой отделки и ее совмещению с гидрофибирующей и огнезащитной пропиткой. О. Голосенко

61764. **Силико.ы в текстильной промышленности. Бертен-Рулло** (Silicones in the textile industry. Bertin—Roulleau J.), Fibres, 1956, 17, № 6, 267—268 (англ.)

Использование силиконов для придания водоупорности было затруднено необходимостью применения органич. р-рителей. Эта трудность устранена созданием устойчивых водн. эмульсий, которые могут легко разбавляться водой до нужной конц-ии. Ткань надо только пропитать эмульсией, высушить и подвергнуть в течение нескольких минут нагреванию при т-ре 120—150°. Обработка силиконовыми эмульсиями может быть совмещена с обработкой мочевино- или меламиноформальдегидными смолами, а также поливиниловыми или полиакриловыми смолами. Такими комбинированными эмульсиями могут обрабатываться изделия из шерсти, хлопка, вискозы, ацетатного шелка, терилена и найлона. П. Морыганов

61765. **Силиконы в текстильной промышленности. Кук** (Silicones in the textile industry. Cook Alton A.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 45, № 21, P771—P775 (англ.)

Кремнийорганические соединения используются для придания текстильным материалам гидрофобных свойств в виде водн. эмульсий или в виде р-ров в органич. р-рителях. Для обеспечения стойкого гидрофобного эффекта в эмульсию вводятся катализаторы — цинковые и оловянные производные алифатич. к-т. Обработка тканей кремнийорганич. соединениями производится при pH 6,0—7,0. Затем ткань сушат при 115—125° и подвергают термообработке при 150—160° в течение 5—10 мин. Содержание на ткани кремнийорганич. соединений в кол-ве 0,7—0,8% обеспечивает получение хорошего гидрофобного эффекта, устойчивого к 10 умеренным стиркам и 15 хим. чисткам. В статье представлены данные по влиянию кремнийорганич. соединений на сопротивляемость износу, прочность на разрыв и степень достигаемой гидрофобности ткани. Г. Галкина

61766. **Применение силиконов в текстильно-отделочном производстве. Вейсс** (Die Verwendung der Silikone in der Textilveredlung. Weiss F.), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 4, 123—126 (нем.)

Общий обзор состояния вопроса. К. Маркузе

61767. **Консервирование хлопка препаратом «Аригаль». Руперти** (Baumwollkonservierung nach dem Arigal-Verfahren. Ruperti Andreas), Melliand Textilber., 1956, 37, № 12, 1419—1421 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для консервирования хлопчатобумажных изделий фирмой Циба (Швейцария) предложен препарат под названием Аригаль (А), представляющий собою начальный продукт конденсации меламина с формальдегидом. Этот продукт наносят на хлопчатобумажную пряжу в 10%-ной конц-ии, после чего без предварительной сушки материала подвергают его конденсации на волокне (В). По сравнению с конденсацией в сухом состоянии, мокрая конденсация обеспечивает значительно лучшее закрепление смолы и при том без снижения набухаемости В и ухудшения его механич. свойств. Нанесенная смола не удаляется с В при 30-минутном кипячении в воде и удовлетворительно противостоит 4-кратной обработке (по 30 мин.) $HCOOH$ (1 *г/л*) при 70°. В результате нанесения на хлопчатобумажные изделия А последние хорошо консервируются и утрачивают способность к гниению под влиянием микроорганизмов и влаги. Метод консервирования хлопка при помощи А более дешев, прост и более эффективен, чем посредством ацетилирования или цианоэтилирования В. Кроме того, меламиноформальдегидная смола способствует прочному закреплению кислотных красителей и дубящих в-в на В. Это используется при изготовлении рыболовных сетей, окрашиваемых катехудубильной к-той. К. Маркузе

61768. **О применении кремнийорганических соединений в текстильной промышленности. Нессонова Г. Д., Маркова Г. Б., Гакель И. Р.,** Научно-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, 18, 66—70

Исследована возможность использования кремнийорганич. препарата ГКЖ (полимеризата продукта гидролиза этилдихлорсилана) для придания водоотталкивающих свойств хлопчатобумажным тканям. Хорошие показатели были получены при обработке тканей 0,2% эмульсией ГКЖ в нейтр. среде с последующим запариванием ткани. Гидрофибизация ускоряется, если применяют прогревание ткани при 145° в течение 45—50 мин. или при 200° в течение 2 мин. Эффект гидрофобности устойчив к однократной 30-минутной стирке в мыльносодовом р-ре при 40°. Прочность обработанной ткани к истиранию заметно увеличивается, а к разрыву несколько снижается. О. Голосенко

61769. **Водоупорная и гидрофобная пропитка тканей и одежды.供 Сиродо** (Imperméabilisation et hydrofugation des tissus et des vêtements. Sirodeau V.), Blanch.-teint., 1956, № 32, 66—67, № 35, 68—70 (франц.)

Обзор. Обсуждаются виды гидрофобных продуктов, наносимых на изделия из органич. р-рителей, и способы оценки достигаемого гидрофобного эффекта. Подробно описывается гидростатич. пенетрометр Шмербера и условия проведения на нем испытаний. О. Голосенко

61770. **Пропитка канатов оловоорганическими соединениями. Бриттон** (Ropes preserved by organotin compounds. Britton S. C.), Tin and Uses, 1957, № 38, 6—7 (англ.)

Испытывались канаты (К) из сизаля и манильской пеньки, обработанные гидроокисью триэтилстаннана (0,5%-ный р-р в воде) и ацетатом трибутилстаннана (0,5-ный р-р в ацетоне), на стойкость к разрушению морской водой. Обработанные К погружались в море вместе с контрольными необработанными К и К, обработанными коммерч. препаратами. По истечении 18 месяцев образцы были вынуты из морской воды и перенесены в лабораторию. При вытягивании из воды часть К порвалась, в том числе все необработанные. Не рвались только К, обработанные оловоорганич. соединениями. В лаборатории образцы испытывались на разрыв руками в мокром виде и после высушивания в течение 24 час. при 16°. При последнем испытании все образцы, за исключением двух, обработанных гидроокисью триэтилстаннана (из сизаля), были разорваны. Эти довольно грубые испытания все же показывают на преимущества применения оловоорганич. соединений для пропитки К. С. Светов

61771. **Текстильные вспомогательные и аппретирующие материалы. Хубер** (Les produits auxiliaires textiles et les apprêts. Huber M.), Rev. text., 1956, 55, № 9—10, 648—659 (франц.)

Обзор химикалий, применяемых для получения различных видов отделки и придания тканям мягкости, скрипа, устойчивости к раздвижкам, матовости, жесткости, несминаемости, безусадочности, гидрофобности, невоспламеняемости, бактерицидности и т. п. М. Маркузе

61772. **Применение пахучих веществ и эфирных масел в текстильной промышленности. Мирадо** (Zum Einsatz von Riechstoffen und ätherischen Ölen in der Textilindustrie. Mirado R.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 14, 386—387 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Пахучие в-ва и эфирные масла находят все большее применение в отделке текстильных изделий. Приятный запах таких изделий должен сохраняться в течение 6—9 месяцев. Обычно используются искусств. смолы, содержащие абсорбционно-связанные эфирные масла. Эти смолы не требуют фиксации при высоких т-рах. Их наносят на изделия в виде кол. р-ров. Закрепление их достигается в процессе промывки или отделки изделий. Обычно вводят ~200 *г* пахучих в-в на 100 *л* жидкости. В случае отсутствия мокрых процессов отделки пахучие в-ва можно наносить на ткани в виде 10—20 или 30%-ных водн. дисперсий пульверизацией или разбрызгиванием. О. Славина

61773. **Устойчивость текстильных изделий к химической чистке.**—(Die Reinigungsbeständigkeit von Textilien.—), Textil — Rundschau, 1956, 11, № 6, 361—364 (нем.)

В процессе хим. чистки и домашней стирки текстильных изделий иногда наблюдается изменение их формы, окраски или прочности. Приводятся требования, которым должны удовлетворять текстильные изделия для достижения неизменяемости их внешнего вида и свойств в процессе хим. чистки. Текстильные волокна, пригодные для изготовления изделий, подвергающихся хим. чистке, не должны растворяться или набухать в обычных р-рителях и размягчаться при глажении. Окраска текстильных изделий не должна изменяться от действия р-рителей или при умеренной мыльной обработке. То же относится и к различным эффектам отделки. Часто бывают неустойчивы к хим. чистке ткани, напечатанные пигментными красителями, т. к. при обработке р-рителями происходит набухание связующего в-ва и частичное удаление пигмента вследствие механич. воздействий, сопровождающих процесс хим. чистки. П. Морыганов

61774. **Облагораживание синтетических волокон. Кнуп** (Veredlung von Chemiefasern. Knup E.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1956, 11, № 2, 88—89 (нем.)

Кратко описаны способы отделки изделий из синтетич. волокон для придания им белизны, мягкости,

противогнилостности, водоупорности, а также стойких к стирке эффектов плиссе и органди. П. Морыганов

61775. Метод регулирования катионного обмена на хлопке. Ханнан (A method for controlling cationic exchange in cotton. Hannan Patrick J.), Text. Res. J., 1956, **26**, № 12, 948—952 (англ.)

При образовании на хлопчатобумажном волокне 8-хинолинолата Cu путем пропитки парусины уксуснокислым водн. р-ром 8-гидроксихинолина с последующим пропуском ткани через р-р Cu-соли наблюдается значительно бо́льшее отложение медных солей, чем. это следует из эквивалентных отношений. Изучение этого явления показало, что эффект объясняется адсорбцией ионов Cu самим хлопком. Для устранения избыточной адсорбции необходимо парусину подвергать предварительной хорошей очистке, а медную соль применять в форме водорастворимого комплексного соединения с лимонной к-той или глицином. К. Маркузе

61776. Применение бентонита в текстильной промышленности. Руснак, Берценьи, Дараш (Die Verwendung von Bentonit in der Textilindustrie. Rusnak Stevan, Bercsenyi Georg, Daras Elsie), Textil — Praxis, 1956, **11**, № 5, 487—490 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны возможности применения бентонита (разновидность глины) в текстильной пром-сти, а именно: в шлихтовании, при приготовлении печатных красок, при отварке хлопчатобумажных и льняных тканей, при очистке воды для нужд текстильной пром-сти. П. Морыганов

61777. Практические советы для лаборатории отделочного производства. Нёльке, Тиман (Praktische Winke für das Laboratorium in der Textilveredlung. Nölke F., Theimann W.), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 8, 975—976 (нем.)

Для различения перлона и найлона контролируемую пробу кипятят в пробирке с несколькими *мл* бензилацетата в течение 2—3 мин. Перлон размягчается и пристает к стенкам пробирки; найлон остается неизменным. Экспрессное определение активного хлора в гипохлоритных ваннах осуществляется титрованием р-ром нитрита с $KMnO_4$ в качестве индикатора. К 25 *мл* р-ра гипохлорита в конич. колбу приливают 3—4 капли смеси 50 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$ + 50 *мл* H_2SO_4 1 : 3 и титруют р-ром $NaNO_2$ (2,58 *г/л*) до обесцвечивания. 1 *мл* р-ра нитрита соответствует 1 *г/л* активного хлора. Людигол рекомендуется определять путем восстановления в производное анилина с помощью $SnCl_2$, последующего окисления гипохлоритом натрия и колориметрирования образующейся окраски. Л. Беленький

61778. Определение влажности текстильных волокон с помощью реактива К. Фишера. Петер (Textilipari szálasanyagok nedvességtartalmának meghatározása Karl Fischer reagenssel. Péter Ferenc), Magyar textiltechn., 1956, № 8, 274—277 (венг.)

Для получения воспроизводимых результатов при электрометрич. определении конца р-ции титруемая жидкость должна перемешиваться с постоянной скоростью (без взбалтывания), а электроды находиться на малом расстоянии друг от друга. Поскольку наличие волокнистого материала мешает этому, экстрагирование влаги и титрование производят в разных сосудах. Влагу экстрагируют оттитрованным до нулевой влажности метанолом, после этого часть р-рителя переводят (напр., посредством вакуума) в колбу для титрования. После титрования первой порции в колбу переводят вторую порцию р-рителя для параллельного титрования. Для изоляции от окружающего воздуха использованы резиновые колпаки. Перед определением влажности образцы текстильных волокон выдерживались при относительной влажности воздуха в 80%. Расхождения между параллельными определениями при обычном способе 1,22%, при титровании 0,52%. Г. Юдкович

61779. Быстрый способ контроля степени фиксации трикотажного полотна из полиамидного шелка. Хейне (Ein Schnelltest zur Bestimmung des Fixiereffektes bei Kettengewirken aus Polyamidseide. Heine Gerhard), Textil- und Faserstofftechnik, 1956, **6**, № 12, 557—558 (нем.)

При оценке качества фиксации следует учитывать: 1) возможное повреждение трикотажа, которое выясняется из сопоставления крепости и удлинения до и после фиксации; 2) величину остаточной способности к усадке, которая зависит от способа и условий проведения процесса фиксации; 3) степень снятия внутримолекулярных напряжений, стремящихся к завертыванию и перекручиванию трикотажного полотна. Степень этого завертывания можно применять за мерило недостаточности выравнивания напряжения молекул в полиамидной нити, а следовательно, и неполноты фиксации. Предлагаемый быстрый метод оценки эффекта фиксации, не требующий аппаратуры, состоит в том, что из подлежащего испытанию трикотажа вырезаются образцы по принятой стандартной форме с надрезами в направлении длины, и степень свертывания этих полосок в трубочку сопоставляется с поведением таких же образцов, принятых за эталоны. Приводятся фотографии эталонов. Метод нашел применение для быстрой оценки качества и равномерности процесса фиксации. Р. Нейман

61780. К проблеме определения светопрочности окрашенных тканей. Кэлин (Probleme privind determinarea rezistenţei la lumină a textilelor vopsite. Călin C.), Standardizarea, 1956, **8**, № 11, 1—4 (рум.; рез. русск.)

Рассматриваются методы испытания и оценки светопрочности окрасок, предусмотренные советскими и румынскими ГОСТами, а также проектом стандарта, рекомендуемым Международной организацией стандартизации (МСО). Автор приходит к выводу, что методику, предложенную МСО, необходимо использовать как дополнение к действующим стандартам. Это позволит более полно охарактеризовать поведение окрасок при действии света. Г. Маркус

61781. Руководящие указания по определению прочностей окрасок. Рабе (Die Richtlinien für die Bestimmung der Farbechtheit von Textilien — Stand 1956. Rabe P.), Melliand Textilber., 1957, **38**, № 1, 76—77 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассматриваются виды и методы испытаний (их 29), прочности окрасок текстильных волокон, ратифицированные на конференции членов ИСО, состоявшейся в сентябре 1956 г. в Нью-Йорке (США). На этой конференции, представленной 10 странами (делегация СССР прибыла только к концу совещания), утверждены также общие указания по проведению испытаний и серая шкала эталонов для оценки степени контрастного изменения окрасок. Автор обсуждает отличия принятых международных методов испытания от методов испытаний, разработанных Европейской Континентальной комиссией, действующих в ФРГ. Приводится общий вид аппарата «Гидротест» (изготовляемого немецкой фирмой K. Schröder), который проще и удобнее для проведения испытаний прочности окрасок к воде, чем «перспирометр», рекомендованный указаниями ИСО. К. Маркузе

61782. Вспомогательные типы (эталоны) для оценки прочности (окраски) крашеных и набивных текстильных изделий. Рабе, Кох (Die Hilfstypen in Beziehung zur Bewertung der Echtheiten von gefärbten bzw. bedruckten Textilien. Rabe P., Koch O.), Mel-

liand Textilber., 1957, 38, № 2, 173—177 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Показатели прочности красителей, выводимые при испытании окрасок, связаны с глубиною последних. Поэтому крашение необходимо производить в оттенки установленной глубины, определяемой вспомогательными типовыми эталонами. Для обеспечения возможности воспроизведения таких окрасок выведена ф-ла зависимости глубины от насыщенности и степени темноты окраски, определяемых по цветовой системе DIN. Это позволяет требуемую глубину окраски проверять вполне объективным методом. О. Голосенко

61783. О некоторых вопросах устойчивой гидрофобной отделки. I. Теоретическая часть. Кралик, Гал (A tartós vízlepergető kikészítés néhány kérdése. I. Elméleti rész. Králik Iván, Gál István), Magyar textiltechn., 1956, № 9, 328—329 (венг.)

Испытанная ткань гидрофобной отделки, имеющая размер пор $2r = 0{,}1$ *см*, выдержала напор столба воды высотой $h = 280—320$ *мм*. Это хорошо согласуется с полученным из закона капиллярного давления значением $h = 2\gamma/r\rho g = 29{,}4$ *см* (γ — поверхностное натяжение в *дин/см*, ρ—плотность жидкости в *г/см*^{3}, $g = 981$ *см/сек*^{2}). При этом расчете принимали ткань полностью несмачиваемой и пористостью нитей пренебрегали. Однако для оценки водонепроницаемости ткани надо принимать во внимание и кинетич. энергию капель дождя в момент их падения. Скорость капель летнего ливня может достигать $v = 8—9$ *м/сек*; создаваемое ими в момент падения давление эквивалентно гидростатич. давлению водяного столба высотой $h \geqslant 3200$ *мм*. Поэтому лишь при тихом осеннем дожде ($v = 1—2$ *м/сек*, что соответствует $h \leqslant 200$ *мм*) испытанную гидрофобную ткань можно считать абсолютно водонепроницаемой. В то же время нельзя не учитывать, что капли падают под прямым углом лишь к ограниченной части плаща (плечи и т. п.), где надежной мерой против промокания может служить двойной слой материала. Г. Юдкович

61784. Загрязняемость ковров. Херл (Carpet soiling. Hearle J. W. S.), Skinner's Silk and Rayon, 1956, 30, № 8, 800, 804, 807—808, 810—812, 815 (англ.)

Обсуждается вопрос о загрязняемости ковров (К) и влияния на нее природы волокон и окраски. Подробно описываются различные виды испытаний К на маркость и загрязняемость, приводятся данные по исследованию химич. состава грязи, микрофотоснимки загрязненных волокон ворсового покрова К. Рассматривается эффективность различных средств, предложенных для защиты К от загрязнения. О. Голосенко

61785 П. Перекисная отбелка с применением полифосфатов и щелочных солей этилендиаминтетрауксусной кислоты. Истон, Киббел (Peroxide bleaching with polyphosphates and alkali salt of edtaa. Easton Bernard K., Kibbel William H., Jr) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2740689, 3.04.56

При перекисной отбелке, проводимой по методу запаривания, в качестве стабилизатора щел. р-ра H_2O_2 предлагается вместо силиката Na применять смесь полифосфатов с щел. солью этилендиаминтетрауксусной к-ты (I). В отличие от силиката Na этот смешанный стабилизатор не образует нежелательных осадков на материале. Пример. Отбельная ванна содержит 0,8% H_2O_2 (35%), 0,1% NaOH, 0,8% триполифосфата Na и 0,05% Na-соли I (от веса ткани). Хлопчатобумажная ткань пропитывается этим р-ром (100%-ный отжим), запаривается 1 час, промывается и сушится. Степень белизны ткани достигает 81,6% и показатель текучести р-ра целлюлозы 6,34. К. Маркузе

61786 П. Способ стабилизации растворов, содержащих перекисные соединения. Спраут (Procédé de stabilisation des solutions contenant des composés peroxygénés. Sprout Oliver Snyder) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Франц. пат. 1113332, 28.03.56

Для предотвращения саморазложения перекисных белящих р-ров, содержащих H_2O_2 или Na_2O_2, предлагается применять стабилизирующую композицию, состоящую из $MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ($\sim$74% по весу) и тетрафосфата Na ($\sim$26%). Из солей Mg могут быть применены также $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Mg(CH_3COO)_2$, а из фосфатов — также полифосфат Na, триполифосфат Na, гексаметафосфат Na. Наилучшие результаты стабилизации достигаются при введении на 1000 *г* белящего р-ра 0,03 *г* Mg и от 1 до 3 *г* безводн. фосфата щел. металла на каждый 1 *г* Mg. В присутствии такой стабилизирующей композиции р-ры, содержащие 1,5% H_2O_2, выдерживают 7-часовое нагревание при 82° без потери активности. При 3,5%-ной конц-ии H_2O_2 белящие р-ры в тех же условиях теряют не более 17% своей активности. Использование данного способа улучшает качество отбелки, снижает расход H_2O_2 и ускоряет процесс. Приводится 15 примеров составления стабилизирующих композиций и их использования в белении различных текстильных материалов, древесины, пульпы, искусств. цветов. О. Голосенко

61787 П. Способ крашения полиакрилонитрильных и родственных им волокнистых материалов. Рем (Verfahren zum Färben von Polyacrylnitrilfasern und verwandten Faserstoffen. Rehm Heinrich) [Hermann Rath, Heinrich Rehm]. Пат. ФРГ. 950544, 11.10.56

Купроионный метод крашения полиакрилонитрильных волокон красителями анионного типа, отличающийся тем, что ионы закиси меди, необходимые для проведения процесса крашения, образуются в ванне электролитич. путем. Этим устраняется необходимость введения в ванну хим. восстановителей $CuSO_4$, которые могут оказывать разрушающее влияние на азокраситель. Для предотвращения выделения в ванне металлич. Cu работают при напряжении, не достигающем потенциала осаждения Cu, и при низкой плотности тока. Для обеспечения надлежащей электропроводности р-ра, pH красильной ванны поддерживают на уровне 5—6 с помощью буферных щел. и аммониевых солей. Ионы Cu^+ могут быть генерированы либо из ионов Cu^{++}, либо только из медных электродов. Метод особенно интересен для крашения полиакрилонитриловых волокон в закрытых аппаратах (крашение при т-рах>100°). Пример: крашение производят в медном аппарате (катод), в котором подвешивают перфорированную медную пластину (анод). Красильную ванну составляют из 10% $CuSO_4$, 1% винной к-ты, 2% цитрата Na и 3—5% соли аммония (не содержащей ионов Cl). Материал вводят в холодную ванну и нагревают до кипения. Затем включают ток (напряжение 0,7 *в*, плотность тока 0,3 *а/дм*^{2}) и через 10—15 мин. вводят р-р кислотного красителя. Крашение ведут в течение 1—1,5 часа при т-ре кипения. О. Голосенко

61788 П. Фиксирующий состав. Чейпин, Маркгрен (Fixing composition. Chapin Edward S., Markgren John R.) [Durfee Co., Inc.]. Пат. США 2740688, 3.04.56

Для закрепления прямых красителей на ткани их обрабатывают в ванне, содержащей $Al_2(SO_4)_3$, CH_3COONa и борную к-ту. Введение борной к-ты препятствует гидролизу ванны и выпадению $Al(OH)_3$ или его основных солей из р-ра. Обработка производится на проходном аппарате в течение 15—20 сек. при обычной т-ре. В состав закрепителя может входить (в вес. %): 80—30 $Al_2(SO_4)_3$, 20—60 CH_3COONa и 10—20 бор-

ной к-ты. Конц-ия закрепителя в пределах от 10 до 100 *г/л*. В приводимом примере взят состав закрепителя: 75% $Al_2(SO_4)_3$, 21% CH_3COONa и 4% борной к-ты. К. Маркузе

61789 П. Способ восстановления кубовых красителей. Вайбель, Жимковский (Verfahren zum Verküpen von Küpenfarbstoffen. Waibel Helmut, Rzymkowski Johannes) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 946285, 26.07.56; 949046, 13.09.56

Для восстановления кубовых красителей и перевода их в состояние куба могут быть применены металлокомплексы азотсодержащих полиалкоголей (триэтаноламин, диэтаноламин и др.), в которых центральный атом металла имеет переменную валентность. Наряду с азотсодержащими полиалкоголями могут быть в качестве восстановителей использованы металлокомплексы и иных комплексообразующих соединений, как-то: *о*-аминофенолов, полиалкоголей (гликоль, триgликоль, глицерин), аминокислот (антраниловая к-та, гликокол), оксикарбоновых к-т (салициловая, лимонная, гликолевая, винная к-ты), неорганич. к-т (фосфорная, борная). Восстановление красителя производится в щел. среде. Преимущество предлагаемых восстановителей заключается в том, что они значительно более устойчивы к повышенной т-ре, чем обычно применяемый гидросульфит натрия, что позволяет проводить процесс крашения даже при т-рах, превышающих 90°. Пример 1. В 1 *л* воды растворяют 2,5 *г* $FeSO_4$, 25 *мл* триэтаноламина и 30 *мл* NaOH (38° Bé). В этом р-ре восстанавливают 0,6 *г* индантрен ярко-зеленого B и в образовавшемся кубе красят хлопчатобумажную пряжу при 60°. Пример 2. В 1 *л* воды растворяют 10 *г* $FeSO_4$, 30 *мл* N, N'-тетра-(оксиэтил)-этилендиамина, 10 *мл* очищ. экстракта сульфитных щелоков и 30 *мл* NaOH (38° Bé). В полученном р-ре восстанавливают 1 *л* индантрен красного F BB и в образовавшемся кубе красят хлопчатобумажную пряжу при 45°. Пат. 946285.

По пат. 949046 в качестве восстановительного агента применяют комплексные соединения, образуемые не содержащими атомов азота полиалкоголями (этиленгликоль, маннит, сорбит, пентаэритрит) или оксикарбоновыми к-тами (гликолевая, лимонная, винная, глюконовая к-ты) с окислами металлов переменной валентности. Особенно благоприятные результаты дают полиалкоголи, содержащие более 3 спирт. групп, и оксикарбоновые к-ты, содержащие не менее двух окси-и двух карбоксильных групп. В приведенных примерах для образования восстановительной ванны для кубового красителя применяют сернокислую соль закиси меди, едкий натр и глюконовую к-ту (или сорбит). В полученных красильных р-рах изделия из хлопчатобумажных волокон красят при 60°, а из полиамидных волокон при 90°. О. Голосенко

61790 П. Способ крашения и набивки текстильных изделий из природных и синтетических волокон (Procédé pour la teinture et l'impression d'articles en matières premières pour textiles naturels ou synthétiques) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1115347, 23.04.56

Способ крашения и набивки при помощи водн. дисперсии лейкокислот кубовых красителей с величиной частиц <10 *мμ* отличается тем, что процесс крашения производят при т-ре$>100°$ (при 110—130°), после чего изделия обрабатывают щел. р-ром гидросульфита Na (не обязательно) и сушат. Применение высокой т-ры содействует получению глубоких окрасок и в то же время, в связи с отсутствием гидросульфита в ванне, не сопровождается разрушением красителя. Пример: В закрытый красильный аппарат емк. 2 *л* вводят при 60° 40 *г* пряжи из полиамидного волокна. Красильная ванна емк. 1200 *мл* содержит следующие в-ва (в % к весу материала): 5 лейкокислоты монобромизодибензантрона, 7 продукта конденсации нафталин-сульфокислоты с формальдегидом, 7 сульфитно-целлюлозных щелоков и 6 формиата Na. После 1,5—2 час. крашения при 120° материал охлаждают до 60—80°, отжимают и обрабатывают при этой т-ре щел. р-ром гидросульфита. Далее следует промывка, мыловка при 80° и сушка материала. Получают темную фиолетовую окраску с очень хорошими показателями прочности. О. Голосенко

61791 П. Способ крашения и набивки синтетических материалов. Мюллер (Verfahren zum Färben und Bedrucken von synthetischen Materialien. Müller Joachim) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 950545, 11.10.56

Для повышения сродства индигозолевых красителей (К) к синтетич. волокнам (полиакрилонитриловым, полиамидным, полиуретановым, полиэфирным и ацетилцеллюлозным) вводят в состав красильной ванны или печатной краски аммониевые, изотиурониевые, сульфониевые или фосфониевые соли (которые помимо ониевой группировки не содержат иных придающих водорастворимость групп), а также эмульгаторы и при надобности в-ва, усиливающие набухание волокна. В результате взаимодействия индигозолевых К с ониевыми солями образуются водонерастворимые соединения с органофильными свойствами, обусловливающими хорошую адсорбцию их синтетич. волокнами. Пример: 800 *г* Na-соли кислого сернокислого эфира лейкосоединения индантрена коричневого GR(Шульц № 1294) растворяют в 350 *л* воды и добавляют 2 *кг* эмульфора О. В этом р-ре окрашивают на джиггере 100 *кг* ткани из полиакрилонитрилового филаментарного волокна. По достижении т-ры в 60° вводят в несколько порций водн. р-р 1,2 *кг* хлористого октилизотиурония и 200 *г* эмульфора О. По достижении 90° красят еще 0,5 часа, спускают истощенную ванну, промывают и проявляют окраску в р-ре 15 *мл/л* конц. H_2SO_4 и 1 *г/л* $NaNO_2$. В заключение ткань промывают и обрабатывают в кипящем мыльном р-ре. Индигозолевый К может быть также нанесен плюсованием, с последующей фиксацией его на волокне путем сушки и горячей обработки сначала в р-ре ониевой соли, а затем в проявительной ванне. Приводятся также примеры использования индигозолевых К в печати по тканям из синтетич. волокон. О. Голосенко

61792 П. Способ получения прочных желтых окрасок на изделиях из ароматических полиэфиров, в частности полиэтилентерефталатов. Краккер, Лёвенфельд, Рибка (Verfahren zur Erzeugung echter gelber Färbungen auf Gebilden aus aromatischen Polyestern, insbesondere Polyäthylenterephthalaten. Kracker Herbert, Löwenfeld Rudolf, Ribka Joachim) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Bruning]. Пат. ФРГ 950002, 4.10.56

Нити, ленты и ткани из полиэфирных волокон могут быть окрашены в желтый цвет с помощью р-ров или дисперсий 4-окси-1,1'-азобензола (I). Краситель I хорошо выбирается полиэфирными волокнами из ванны и дает весьма светопрочные окраски с хорошими и очень хорошими показателями прочности к остальным видам испытаний. Пример: Пряжу из полиэтилентерефталата красят в течение 1 часа при 95—100° и модуле 1 : 50 в ванне, содержащей 1 *г/л* I, 1 *г/л* Na_2CO_3 и 1 *г/л* продукта конденсации метилтаурина с высокомолекулярной жирной к-той; ванну после растворения I предварительно подкисляют минер. или уксусной к-той. Окрашенную пряжу промывают при 80° и сушат. О. Голосенко

61793 П. Способ одновременной металлизации и набивки тканей. Юлихер (Verfahren zum gleichzei-

tigen Metallisieren und Bedrucken von Geweben. Jülicher Wolfgang) [Diamalt A.-G.]. Пат. ФРГ 939569, 23.02.56

Способ заключается в том, что ткань сначала набивают, а затем металлизируют в высоком вакууме (путем испарения металла). При изготовлении печатных красок применяют загустки с большим содержанием сухих в-в или загущенные масла. Набитые изделия подвергают металлизации после процесса запаривания, но перед их промывкой. Пример: для набивки ткани из полиамидного волокна применяют следующий состав: (в *г/кг*): палатин прочно синего GGN 12; резорцина 50; уксусной к-ты (60%) 50; горячей воды 288; камедной загустки 600. Ткань сушат, покрывают в вакууме металлич. серебром и запаривают 0,5 часа для закрепления красителя. При промывке слой металла с набитых мест удаляется вместе с загусткой, на остальных остается. Кроме Ag можно применять для металлизации тканей также Au, Cu, Al. Я. Лапин

61794 П. Устойчивый клей для фиксации тканей на набивных столах (Colle permanente pour fixer les tissus sur les tables d'impression) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1110951, 20.02.56

Для фиксации ткани, подвергаемой фильмпечати или аэрографии на набивных столах, поверхность стола покрывают клейкой массой, состоящей из смеси р-ров или дисперсий $\geqslant 2$ полимеров или сополимеров, один из которых способен к высыханию и образует твердую неклейкую основу, а другой в отсутствие пластификатора придает этой пленке клейкие свойства. Для получения неклейкой пленки применяют полимеры эфиров метакриловой к-ты или полихлорвинил, а в качестве клеящего компонента полимеры эфиров акриловой к-ты или виниловые эфиры. Преимущество подобной клеящей композиции заключается в возможности ее длительного использования и нечувствительности ее к минерал. маслам и р-рителям, содержащимся в эмульсионных загустках печатных паст. Пример: 7 *г* 30%-ного р-ра сополимера из 90% винилхлорида и 10% бутилакрилата (в смеси толуола и ацетона) вводят в 70 *г* 50%-ного р-ра этилполиакрилата (в толуоле). В массу добавляют 5 *г* сульфированного касторового масла и 2 *г* скипидара. Эту композицию наносят с помощью ракли на поверхность печатного стола и дают испариться из нее р-рителю. О. Голосенко

61795 П. Способ покрытия тканей. Стантон (Process for coating fabrics. Stanton William R.) [Textuff Ltd]. Канадск. пат. 511661, 5.04.55

Для покрытия (аппретирования) тканей или трикотажа целлюлозными препаратами их предварительно обрабатывают острым паром для удаления из волокон воздуха; обработанные ткани замачивают в теплой воде и после их охлаждения, в мокром виде, проводят через ванну с регенерируемой целлюлозой (напр., вискозной); после чего в осадительной ванне обрабатывают ткань соответствующим коагулянтом. В нагретую водн. ванну может быть добавлен субстантивный краситель для одновременной окраски ткани; в этом случае в целлюлозный аппрет также добавляется подходящий по цвету пигмент. С. Светов

61796 П. Способ придания текстильным материалам и пленкам гидрофобных свойств (Process for rendering textile and sheet materials hydrophobic) [Farben fabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 732126, 22.06.55

Текстильный материал, обработанный восками или парафиновыми углеводородами (жидкими или твердыми) в смеси с алифатич. изоцианатами, имеющими углеродную цепочку по крайней мере из 10 углеродных атомов, приобретает гидрофобные свойства после обработки водн. р-рами солей алюминия или циркония при pH 3—5,5 и сушки при повышенной т-ре. Из солей алюминия и циркония берут формиат и ацетат, а также комплексные соли циркония-оксинитрат и оксихлорид. В р-ры последних, для устранения деструкции волокна, вводят ацетатный буфер. В качестве восков и парафиновых углеводородов используются: монтановый воск, кетоны жирных к-т с углеродной цепочкой не менее чем из 10 атомов, полиэтилены и др. Для примера приводится режим и рецептура пропитки поплина. Готовится эмульсия, содержащая 25 *г/л* пасты из 24% твердого парафинового углеводорода с т. пл. 50°, 4,25% церезина, 7,75% сложного эфира монтановой к-ты, 5,2% олеата натрия и 2,5% натриевой соли олеилметиламиноэтансульфоновой к-ты. 100 *мл* этой эмульсии при непрерывном перемешивании вводят в р-р 25 *г* бисульфитного соединения стеарилизоцианата, 7,5 *мл* 33%-ного формальдегида и 3 *мл* 10%-ного Na_2CO_3 в 0,5 *л* воды при 85°. Через 2 мин. добавляют 2 *мл* HCOOH и теплой воды (40°) до общего объема в 1 *л*. Материал обрабатывают в этой эмульсии, отжимают до содержания влаги в 65%, сушат при т-ре 100° и подвергают термич. обработке в течение 5 мин. при 120°. Затем материал обрабатывают в 0,1%-ном р-ре $NaCO_3$ (1 час при 45° или 10 мин. при 80°) или в р-ре, содержащем 1 *г/л* мыла и 1 *г/л* соды (5 мин. при 45°), отжимают и обрабатывают 0,5%-ным р-ром ацетата циркония в течение 1 мин. Далее следует отжим и сушка при 100°. П. Морыганов

61797 П. Водоупорные текстильные материалы и способ их получения. Новак, Тайри (Water-resistant textiles and method of making the same. Novak Leo J., Tyree Joseph T.) [The Commonwealth Engng Co. of Ohio]. Пат. США 2734005, 7. 02. 56

Для получения материалов, устойчивых к стирке, применяют взамен парафиновых, восковых и смоляных пропиток обработку этих изделий жирнокислыми эфирами декстранов (высокомолекулярных полисахаридов, в которых $>50\%$ связей между ангидроглюкопиранозными кольцами, составляют α-1,6-связи) в органич. р-рителях. Наилучшие результаты дают эфиры пальмитиновой и стариновой к-т (содержащие $\sim$2,9 остатков жирной к-ты на 1 глюкопиранозный остаток). Пример: Хлопчатобумажный поплин, окрашенный в цвет хаки, пропитывают 5%-ным р-ром пальмитата декстрана в CCl_4 в течение 10 мин. Пропитанная и высушенная ткань, даже после 4 повторных стирок в мыльном р-ре, обладает очень высокими водоотталкивающими свойствами. В описании указываются также бактериологич. способы получения декстрана из сахарозы. О. Голосенко

61798 П. Процесс пропитки и крашения текстильных волокон и изделий из них. Уитнер (Process of coating and dyeing textile fibers and resultant article. Whitner Thomas C.). Пат. США 2733975, 7.02.56

Процесс пропитки текстильных волокон водн.-щел. р-рами комплексных соединений Cu, содержащими растворенное шелковое волокно, отличается тем, что коагуляция фиброина после пропитки осуществляется в кислой водн.-спирт. ванне. Присутствие алкоголя ($\geqslant 60\%$) в осадительной ванне значительно способствует фиксации фиброина на волокне, увеличивая привес материала. В составе осадительной ванны применяют 1-, 2- и 3-атомные алкоголи, минер., монокарбоновую или оксимонокарбоновую к-ту. Пример: К р-ру 3 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 20 *мл* воды добавляют небольшими порциями триэтаноламин до образования темно-синей жидкости. Последнюю разбавляют водой до объема в 50 *мл* и вводят при охлаждении твердый NaOH в кол-ве, необходимом для образования комплексного соединения Cu и создания 1%-ного избытка гидроокиси Na.

В этой жидкости растворяют 7 *г* шелкового волокна. На другой день добавляют 1/5 ч. воды от объема жидкости и фильтруют р-р. В полученной ванне обрабатывают беленую хлопчатобумажную ткань (10 мин. при комнатной т-ре), освобождают ее от избытка жидкости и промывают в осадительной ванне, содержащей 1 объемн. ч. конц. HCl и 3 объемн. ч. изопропилового алкоголя. Привес ткани достигает 2,65%. В аналогичном опыте, при замене изопропилового алкоголя на воду, привес ткани достигает только 1,29%. Пропитанные ткани обладают способностью накрашиваться основными красителями. О. Голосенко

61799 П. Обработка текстильных материалов коллоидными растворами кремневой кислоты (Treatment of textile materials with a colloidal solution of silica) [Monsanto Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 728237, 13.04.55

Ткани или иные текстильные материалы обрабатывают в водн. кол. р-ре SiO_2, к которому затем добавляют неорганич. соль, способную ионизировать с образованием трехзначных (или более высоко заряженных) катионов, которые способствуют отложению SiO_2 на текстильном материале. Для достижения равномерной адсорбции SiO_2 pH ванны должно быть < 7. Конц-ия SiO_2 в большинстве случаев достаточна в 0,05%. Соль металла добавляют в кол-ве от 50% до 200% к весу SiO_2. Для этого пригодны $Al_2(SO_4)_3$, $Al(CH_3COO)_3$, Al- и Cr-квасцы, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, азотнокислая аммонийно-цериевая соль. Для подкисления применяют CH_3COOH или HCl. Коллоидальный р-р SiO_2 забуферивают с помощью CH_3COONa и CH_3COOH. Пропитанные изделия подвергают последующей обработке при 40° умягчающими продуктами катионного характера. Метод пригоден для обработки изделий из шерсти, хлопка, шелка, регенерированной целлюлозы, ацетатного шелка, найлона. О. Голосенко

61800. П. Способ пропитки нитей. Уоллер (Procédé de traitement de fils par immersion. Waller Richard C.) [Wingfoot Corp.]. Франц. пат. 1109167, 23.01.56

Описанный 2-ванный способ пропитки нитей, канатных прядей, корда и других материалов (главным образом, из искусств. шелка), предназначенных к прорезиниванию, позволяет увеличить сцепление материала с каучуком и улучшить физ.-мех. свойства изделий. Он отличается тем, что в 1-й пропиточной ванне (с конц-ией от 1 до 7% сухих в-в) материал обрабатывают в свободном состоянии (натяжение не должно превышать 0,005 *г/денье*). Отсутствие натяжения способствует набуханию и хорошей пропитке материала. После этого нити подвергают натяжению (до 0,015 *г/денье*) и обрабатывают во 2-й более конц. пропиточной ванне (содержащей ~20% сухих в-в). Для пропитки применяют каучуковый латекс, водн. дисперсии термореактивных смол фенольальдегидного типа, протеины (желатина, казеин, животный клей, альбумин и др.), а также смеси или комбинации этих в-в. О. Голосенко

61801 П. Способ соединения текстильных волокон с резиной. Иллингуэрт (Method of bonding textile fibers to rubber. Illingworth James William) [Dunlop Tire and Rubber Corp.]. Пат. США 2739918, 27.03.56

Эластичный текстильный корд, предназначенный для прорезинивания, с целью улучшения сцепления с резиной, пропитывают фенольальдегидной смолой (напр., резорциноформальдегидной). Для обеспечения лучшего эффекта пропитка осуществляется в две фазы: пряжу (напр., вискозную) пропитывают фенолом и высушивают; после этого ее сдваивают для получения отдельных кордных нитей и пропитывают альдегидом в щел. среде; затем нити высушивают и подвергают нагреванию для образования смолы на волокне. После изготовления кордной ткани на последнюю в процессе каландрирования накладывают слой резиновой смеси и подвергают вулканизации. Пример: вискозную пряжу пропитывают резорцином; конц-ия резорцина и время обработки устанавливаются с таким расчетом, чтобы высушенная пряжа содержала 1% резорцина. Обработанную и высушенную пряжу сдваивают для получения нитей 2/1650 денье; нити обрабатывают в ванне, содержащей 40% формальдегида и 1% NaOH, и затем нагревают в течение 30 мин. при т-ре 100—130° для высушивания и конденсации резорциноформальдегидной смолы. Из обработанных нитей изготовляют безуточную ткань, на которую каландрированием наносят слой резиновой смеси, после чего полученное изделие вулканизируют обычным путем. С. Светов

61802 П. Продукт, пригодный к использованию в текстильной промышленности для целей замасливания, улучшения сцепления и прочности волокна, сообщения тканям бактерицидных и фунгицидных свойств. д'Озак-де-ла-Мартини (Produit utilisable dans l'industrie des textiles pour l'ensimage, l'adérisation et le renforcement des fibres, apportant aux fils ou tissus traités une protection bactéricide et fongicide. D'Auzac de la Martinie Jean-Marie-Joseph-Emile-Ludovic). Франц. пат. 1108763, 17.01.56

В качестве такового продукта предлагается использовать органич. к-ты, экстрагируемые из пробкового дерева. Они обладают как кислотными, так и спиртовыми функциями и после деполимеризации растворяются в хлорированных р-рителях (трихлорэтилене). Будучи нанесены на текстильные волокна в виде 3—6%-ной эмульсии они повышают разрывную прочность и удлинение изделий, сообщают им бактерицидные свойства и увеличивают сцепление с каучуком при прорезинивании. Продукт применим для обработки шерсти, хлопка, искусств. волокон, льна и других лубяных волокон. О. Голосенко

61803 П. Препарат для обработки текстильных волокон и пряжи. Медер, Альбрехт (Preparation for treating textile fibers and yarns. Maeder Arthur, Albrecht Otto) [Ciba Ltd]. Пат. США 2740759, 3.04.56

Для предотвращения механич. повреждения и вытяжки нитей из искусств. шелка и синтетич. волокон в процессе переработки их на трикотажных машинах применяют замасливание нитей спец. составом, наносимым из корыта, укрепленного на вязальной машине. Нанесение замасливателя существенно при выработке женских чулок из тонких нитей. В состав замасливателя входят: умягчающее в-во [моноэфиры дикарбоновых к-т (напр., фталевой, янтарной, малеиновой) со спиртами жирного ряда, содержащими C_{16}—C_{18} или N-гидроксиалкиламидами высокомолекулярных жирных к-т], в-ва, задерживающие испарение воды (терпеновые алкоголи, борнеол, сосновое масло), диспергатор (производные сульфированного бензимидазола и др.), стабилизатор эмульсии (напр., моноэфир этиленгликоля), ингибитор коррозии (соли азотистой к-ты), и буферное в-во, удерживающее pH состава на уровне 8—10 (Na_2CO_3 или NaOH). Напр., для приготовления замасливателя смешивают в мешалке при 90° следующие ингредиенты: 21 *г* Na-соли монооктадецилового эфира фталевой к-ты, 9 *г* Na-соли N-бензил-2-гептадецилбензимидазол-дисульфокислоты, 15 *г* α-терпинеола, 5 *г* моноэтилового эфира этиленгликоля, 3,5 *г* $NaNO_2$ и 46,5 *г* воды. После охлаждения смеси pH ее доводят до 9 за счет добавки 10%-ного р-ра NaOH. Указанный состав для приготовления рабочего р-ра разводят водой до конц-ии 5—20 *г* замасливателя на 1 *л* ванны. О. Голосенко

61804 П. **Пиразолины.** Кендалл, Даффин (Pyrazolines. Kendall John David, Duffin George Frank). Пат. США 2740793, 3.04.56

В качестве в-в для устранения желтизны текстильных материалов или улучшения чистоты оттенка окрашенных материалов предлагаются белые флуоресцирующие в-ва общей ф-лы: R·CH — C(R^3) = N — N(R^4) — CHR^2, где: R′— метил-, этил-, фенил- или бензил-радикалы; R^2— H или фенил; R^3— фенил или хлорфенил; R^4— фенил или сульфофенил. В частности, патентуются соединения: 4-метил-3-фенил-1-*п*-сульфофенилпиразолин; 1,3,4-трифенил-пиразолин; 4-метил-3,5-дифенил-1-*п*-сульфофенилпиразолин; 4-метил-1,3-дифенилпиразолин; 4-бензил-1,3-дифенилпиразолин; 4-метил-3-*п*-хлорфенил-1-фенилпиразолин и 4-этил-1,3-дифенилпиразолин. Приводятся примеры получения таких соединений. С. Светов

61805 П. **Метод приготовления безводных стабильных композиций, N, N-алкиленмочевины** (Procédé de préparation de composés stables et anhydres de N, N-alcoylène-urées) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius Brüning]. Франц. пат. 1111032, 21.02.56

Стабильные безводн. композиции N, N-алкиленмочевины общей ф-лы R′— NH — CO — NCH_2CHR'' (R′— алифатич. или изоциклич. радикал, содержащий >10 атомов C; R″ — H, алифатич. или ароматич. радикал) получают за счет р-ции высокомолекулярного изоцианата с этиленимином, проводимой при повышенной т-ре (~90°) в отсутствие воды. К полученному продукту добавляют небольшое кол-во водорастворимого эмульгатора. Композиция предназначается для использования в виде водн. эмульсии для придания мягкости и гидрофобности текстильным изделиям. Пример. В эмалированный котел емк. 250 *л*, снабженный мешалкой, рубашкой и термометром, вводят 125 *кг* октадецилизоцианата и затем постепенно 18,4 *кг* этиленимина, поддерживая т-ру за счет охлаждения при ~50°. Массу прогревают 2—3 часа при 70—80° и добавляют к ней 1,25 *кг* продукта конденсации 1 моля высокомолекулярного жирного алкоголя с 20 молями окиси этилена. Полученный продукт по охлаждении имеет воскообразную консистенцию. К. Маркузе

См. также: Натуральные волокна 60731. Молекулярный вес серицина шелка (осмотический метод) 60738. Кристаллич. волокна из поливинилового спирта 60747. Фазовое состояние целлюлозы (накопление целлюлозы в хлопке) 60756

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

61806. **Чувствительность к удару взрывчатых веществ и определение давления при взрыве.** Мургаи (On impact sensitivity and the estimation of pressures in explosion phenomena. Murgai M. P.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1956, **A22**, № 1, 32—39 (англ.)

На основании теоретич. исследований Герца показано, что между начальным давлением окружающей среды (P_0) и высотой (h) падения груза, обеспечивающего на 50% вероятность взрыва, имеется следующая зависимость: hP_0^{-2} = const. Приведены численные значения для нитроглицерина при различных начальных давлениях в среде воздуха и азота. М. Фишбейн

61807. **Расчеты по внутренней баллистике.** Зейц (Innerballistische Berechnungen. Seitz Georg), Explosivstoffe, 1957, **5**, № 1, 7—8 (нем.)

Рассмотрено два случая: горение двух порохов с постоянно сохраняющейся поверхностью и случай горения двух порохов с одновременно начинающимся движением снаряда. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 39013. М. Фишбейн

61808. **Автоматический метод определения стойкости нитроцеллюлозы, порохов и взрывчатых веществ.** Тонерт (Sobre un método automático para la determinatión de la estabildad de nitrocelulosas, pólvoras y explosivos. Thonert Ernst), Bol. Soc. quim. Perú, 1956, **22**, № 2, 81—93 (исп.)

Описан аппарат для потенциометрич. определения стойкости нитроцеллюлозы, пороха и взрывчатых в-в. Для этого 5 *г* испытуемого в-ва нагревают при 110°. Выделившиеся продукты разложения абсорбируют водой и определяют pH образующегося р-ра. Были испытаны нитроцеллюлоза, содержащая 0,76% $CaCO_3$, различные пороха, тротил, тетрил, тэн и гексоген. М. Фишбейн

61809 П. **Зажигательная масса для электровоспламенителей и способ ее изготовления.** Менке, Дёрпингхаус (Pastille d'allumagne électrique et procédé de fabrication de ladite pastille. Menke Joseph Ferdinand, Doerpinghaus Ernst Hans). Франц. пат. 1112046, 7.03.56

Подобное описание (с чертежами) устройства электровоспламенителей с применением карбида меди (C_2Cu_2) и нитроцеллюлозы для изготовления воспламенительной головки. М. Фишбейн

61810 П. **Улучшение свойств реактивных зарядов.** Прекуль (Perfectionnements aux charges propulsives. Precoul Michel) [Société Technique de Recherches Industrielles et Mécaniques]. Франц. пат. 1109947, 3.02.56

Пороховой заряд подвергается ряду последовательных термообработок при низких т-рах. Продолжительность обработки зависит от веса, длины, толщины и других свойств заряда. Напр., для заряда балистита весом 200 *г*, толщиной 3 *мм*, содержащего 1% централита и 2,5% K_2SO_4, продолжительность обработки при —30° равна 48 час., а в случае переменной обработки при —20 и —40° она равна 24 час. М. Фишбейн

61811 П. **Улучшение взрывчатых патронов** (Perfectionnements apportés aux cartouches explosives) [Société Général d'Explosifs «Cheddites»]. Франц. пат. 1109911, 3.02.56

Для улучшения передачи детонации от одного патрона к другому между их концами помещают металлич. или какой-либо другой диск, снабженный одним или несколькими отверстиями. Приведена схема устройства таких патронов. М. Фишбейн

61812 П. **Усовершенствованный способ изготовления разрывных патронов** (Perfectionnements á la fabrication de cartouches explosives) [Soc. Générale d'Explosifs «Cheddites»]. Франц. пат. 1111831, 5.03.56

Приведены ручной и механич. способы изготовления разрывных патронов с кумулятивными зарядами. М. Фишбейн

61813 П. **Заряды, генерирующие при горении силовой газ.** Джарвис (Kraftgas erzeugende Ladung. Jarvis Frank Woolgar) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 949726, 27.09.56

Описаны патроны с нитроцеллюлозными зарядами, образующие при горении газообразные продукты, находящиеся под большим давлением, которые, расширяясь, могут быть использованы для приведения в движение различных силовых установок, турбин и других механизмов. Патроны имеют длину, значительно пре-

вышающую их диаметр, и состоят из отдельных цилиндрич. полых элементов с защищенной от горения наружной поверхностью, что обеспечивает постоянную поверхность горения, а следовательно, и постоянное давление. М. Фишбейн

61814 П. **Состав, содержащий алюминиевое мыло. Брейнерд** (Aluminium soap composition and method of fracturing formations. Brainerd Harold W., Jr) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2724439, 22.11.55

Предлагается смесь (для образования трещин в проходе), состоящая из (вес. ч.): 100 легкого углеводорода, 3—6 напалма и 0,1—0,5 фурилового спирта. М. Энглин

См. также: Теория воспламенения ВВ 60150; Детонация 60151, 60153; Спектроскопия пламени ВВ 60152

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

61815. **Характеристика научных достижений факультета фармации Медицинской академии в Гданске за десятилетие. Вежховский** (Charakterystyka dorobku naukowego Wydziału Farmacji A. M. w Gdansku za okres dziesieciolecia. Wierzchowski Jozef), Farmac. polska, 1956, **12**, № 5, 116—120 (польск.)

61816. **Случайность и планирование в изысканиях новых лекарственных веществ. Барбер** (Chance and design in the search for new drugs. Barber H. J.), Chemistry and Industry, 1955, № 46, 1460—1468 (англ.)

Автор на примере ряда известных лекарственных в-в оценивает элементы случайности и планирования, роль научного исследования и интуиции в изысканиях новых химиотерапевтич. соединений. Ю. Вендельштейн

61817. **Силиконы и их фармацевтическое применение. Лавалле** (Les silicones et leurs utilisations pharmaceutiques. Lavallée G.), Farmaco Ed. prat., 1956, **11**, № 2, 71—86 (франц.)

На гидрофобности полиорганосилоксанов (I) основано их применение для покрытия внутренней поверхности флаконов и для предохранения капсул, пилюль и таблеток от влажности. Способность I к образованию эмульсий типа «масло-вода», позволяет широко применять их в мазевых основах, в кремах, помадах и т. п. Полная непроницаемость I для лучей видимой и ультрафиолетовой части спектра открывает возможность применения I для защитных покрытий при облучениях. А. Травин

61818. **Атарактические вещества. Орси** (I farmaci atarassici. Orsi C.), Boll. chim. farmac., 1956, **95**, № 10, 432—436 (итал.)

Обзор в-в, устраняющих галлюцинации при острой шизофрении. К. Т.

61819. **Этилоксиэтилцеллюлоза (этулоза) как слабительное. Изучение in vitro способности к набуханию и выделению жидкости. Альм** (Etyl-hydroxietylcellulosa (Etulos) som laxermedel. In vitro-försök avseende svällningsförmåga och vätskeretentionsförmåga. Alm Olof), Svensk farmac. tidskr., 1955, **59**, № 27, 641—653 (шведск.)

61820. **Результаты дезинфекции смесью препаратов хлора с синтапонами и неокалем. Покорный, Пршивора, Буэна** (K možnostem použiti směsi chlorových preparátů se syntapony a neokalem k desinfekci. Pokorný J., Přívora M., Buchna J.), Českosl. epidemiol., mikrobiol., imunol., 1956, **5**, № 2, 83—86 (чешск.; рез. русск., англ.)

Хлорамин и хлорсептол можно смешивать с синтапонами в порошке или пасте и с неокалем в порошке без ущерба для их дезинфицирующих свойств. Эти смеси можно хранить в таких же условиях, как и упомянутые хлорные препараты, в течение ⩾ 2 месяцев. Смеси можно применять для мойки в тех случаях, когда требуется одновременно и моющее действие. Смеси с хлорсептолом в некоторых случаях могут заменит лизол. Л. Михельсон

61821. *Datura metel* L. **в качестве сырья для получения скополамина. Эллерт** (*Datura metel* L. jako surowiec skopolaminowy. Ellert H.), Dissert. pharmac. PAN, 1956, **7**, 179—164 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан метод выделения скополамина (I) из суммы алкалоидов, содержащихся в листьях *Datura metel* L. в кол-ве 0,12% (в том числе 0,09% I). Измельч. в порошок сырье подщелачивают NH_4OH, экстрагируют $CHCl_3$, экстракт освобождают от смол и выделяют алкалоиды в виде хлоргидратов. Обработкой $NaHCO_3$ выделяют I и превращают его в бромгидрат. Последний очищают кристаллизацией из ацетона и последующей перекристаллизацией из воды. Из 4,55 *кг* сухих листьев получено 3,51 *г* бромгидрата I (выход 59,29%). М. Колосова

61822. **Изучение** *Digitalis* **II. Распределительная хроматография на бумаге глюкозидов** *Digitalis purpurea*. **III. Распределительная хроматография на бумаге глюкозидов.** *Digitalis purpurea*. (2). **Сасакава** (ジギタリスに關する研究. 第 2 報. ジギタリス. プルプレア配糖體類の沪紙クロマトグラフイー. 第 3 報. ジギタリス. プルプレア配糖體類の沪紙クロマトグラフイー. その 2. 笹川義郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Prarmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 7, 721—723 (японск.; рез. англ.)

II. Разработан метод разделения глюкозидов *Digitalis purpurea* путем хроматографии на бумаге. Сначала смесь глюкозидов делится на 2 группы: одна — настоящие глюкозиды, и другая — в-ва типа дигитоксина и генина. Каждая из них хроматографируется в специально выбранных условиях, причем все в-ва делятся благодаря достаточной величине R_f. Выделены следующие соединения: глюкозид *Digitalinum verum*, глюкозиды *purpurea* А и В, гитоксин, дигитоксин, гитоксигенин и дигитоксигенин.

III. Исследованы глюкозиды В-серии, содержащие гитоксигенин в качестве основного кольца, присутствующие в листьях *Digitalis purpurea*, и проведено разделение их при помощи распределительной хроматографии на бумаге. Кроме 6 известных глюкозидов в высушенных листьях *Digitalis purpurea* содержатся еще 6 новых в-в, показывающих характерную флуоресценцию, свойственную В-серии глюкозидов. Установлен порядок выделения этих в-в и разработаны условия, обеспечивающие получение достаточной для их разделения величины R_f. Ввиду достаточной разницы величины R_f известных глюкозидов А-серии, производных дигитоксигенина, оказалось возможным применение разработанного метода разделения и к смесям глюкозидов А- и В-серий. Часть I, см. РЖХим, 1957, 52510. В. Уфимцев

61823. **Гваяколгликолят и тимолгликолят хинина. Руджьери** (Guaiacolglicolato e timolglicolato di chinina. Ruggieri Ruggero), Boll. chim. farmac., 1956, **95**, № 4, 143—145 (итал.)

Продолжая поиски растворимых солей хинина (I), нейтр. и связанных с радикалом терапевтически активного в-ва, автор получил соли гваяколгликолята I и тимогликолята I, применяемые в качестве жаропонижающих средств. Терапевтич. действие I удачно сочетается с дезинфицирующим действием гваякола и тимо-

ла. Гваяколгликолят I получают р-цией при нагревании в водноглицериновом р-ре 7,65 г I и 7,35 г гваяколгликолевой к-ты, сушат в вакууме до постоянного веса и перекристаллизовывают из того же р-рителя. Получают кристаллы с т. пл. 53°. Аналогично получают тимолгликолят I, т. пл. 45°. Л. Михельсон

61824. **Сабур и сухой экстракт сабура. Кутателадзе И. Г.,** Сб. тр. Тбилисск. н.-и. хим.-фармацевт. ин-та, 1955, 95—105

Сгущенный сок растения сабур (I), применяемый в медицине как слабительное или для повышения пищеварительной деятельности, нельзя приготовить в больших масштабах простым выпариванием сока, полученного из листьев *Aloe arborescens*, культивируемого в Грузии. Для производства сока I, его получают из указанных листьев путем выжимания (88,86% от веса сырья), затем быстро подвергают экстракт испарению в вакууме до 1/5—1/8 первоначального объема; остаток извлекают органич. р-рителем (бутанолом), отгоняют бутанол пропусканием острого пара. Испарение водн. остатка проводят в вакуум-аппарате при разрежении 630—650 *мм* и т-ре 60°. Получают фамакопейный I с выходом 0,45% к весу листьев. Автор полагает, что до внедрения в практику разработанного им технологич. процесса получения I целесообразно выяснить вопросы, касающиеся времени сбора и возраста листьев. Л. Михельсон

61825. **Исследование алоэ, алоина и *Cascara sagrada* с помощью хроматографии на бумаге. Мэри, Кристенсен, Бил** (A paper chromatographic study of Aloe, Aloin and of Cascara sagrada. Mary Nouri Y., Christensen Bernard V., Beal Jack L.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 4, 229—232 (англ.)

Сравнивают пятна, образуемые р-рами, приготовленными из чистых образцов алоэ-эмодина (I), алоэ + эмодин-антранола (II), хризофановой к-ты (III), эмодина (IV) и экстрактами из упомянутых природных материалов, приготовленных с помощью петр. эфира, насыщ. метанолом. Результаты анализа показывают, что I и II присутствуют во всех анализируемых образцах в свободном состоянии и в глюкозидной комбинации. *Cascara sagrada* содержит III и IV, но не содержит *изо*-эмодин (V). *Curacao aloe* по качеству значительно лучше других видов алоэ, он содержит много водорастворимых соединений, богат I, а также III, которой не найдено в других видах алоэ. Опыты показали также отсутствие в нем V. Д. Кузнецов

61826. **Выход витамина А из жира тресковой печени в зависимости от способа его получения. Водзак** (Der Vitamin A-Gehalt von Dorschlebertran in Abhängigkeit von seiner Gewinnung. Wodsak W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 7, 491—494 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

61827. **Кортизон из «слоновой ступни». Новый завод кортикостероидов фирмы Boot в Ноттингеме. Эванс** (Cortisone from elephant's foot. Boots' new corticosteroid factory at Nottingham. Evans W. C.), Manufact. Chemist, 1956, 27, № 4, 125—129 (англ.)

Исходным сырьем служат корни южноафриканского растения *Testudinaria sylvatica* («слоновая ступня»), содержащего в форме глюкозида диосгенин; последний превращают в прогестерон, который затем гидроксилируют в положении 11 ферментативным путем при помощи грибка *Rhizopus*. Указаны 8 химич. и биологич. стадий, приводящих к кортизону и гидрокортизону. Приведены фотографии отдельных узлов з-да. О. Магидсон

61828. **Выявление способности пенициллина вступать в комплексные соединения с железом. Розманова Н. В.,** Сб. работ студ. научн. о-ва. Ленингр. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1956, вып. 1, 51—55

Добавление пенициллина (I) к окрашенным р-рам комплексных соединений $FeSO_4$ с NH_4CNS или салициловой к-той изменяет окраску последних, обесцвечивает. Колориметрич. измерения показали, что связывание I железа происходит тем интенсивнее, чем выше конц-ия $FeSO_4$. В параллельных опытах на золотистом стафилококке установлено, что образование комплекса с Fe сопровождается инактивацией I. А. Травин

61829. **Растворы лекарственных препаратов. Калиш** (Pharmaceutical solutions. Kalish Joseph), Drug and Cosm. Ind., 1956, 78, № 3, 320—321, 421—422 (англ.)

Общий обзор р-ров лекарственных препаратов (для орального, парентерального, ректального и т. п. применения), касающийся способов их приготовления, стабильности, приготовления лекарственных форм, маскировки неприятных органолептич. свойств, стерилизации, условий введения в организм, пирогенных свойств и т. п. А. Травин

61830. **Предохранение глазных капель от бактериальных инфекций. Энгелунн** (Om konservering af øjendråber. Engelund A.), Arch. pharmaci og chemi, 1956, 63, № 10, 320—327 (датск.)

61831. **Суспензии. Калиш** (Suspensions. Kalish Joseph), Drug and Cosm. Ind., 1956, 78, № 4, 468—469, 573 (англ.)

Краткий обзор физ.-хим. явлений, оказывающих влияние на стойкость фармацевтич. суспензий. А. Травин

61832. **Неионные водные эмульсии, как основа для кремов. Андерсен** (Some non-ionic water-mischible emulsion cream bases. Anderson R. A.), Australas J. Pharmacy, 1956, 37, № 433, 8—10 (англ.)

Изучено применение эмульгаторов «Кетомакрогол» и «Полавакс» при изготовлении кремов, содержащих салициловую к-ту (5%), ее метиловый эфир (1%), резорцин (5%), фенол (1% и 5%), хлоркрезол (0,4%), хлорксиленол (20%) и камфору совместно с ментолом (по 5%). Сравнивалось влияние указанных медикаментов на устойчивость основы, а также стабильность кремов при «зимних комнатных» (10—15°) и «летних» (25—35°) т-рах и при различных сроках хранения. Найдено, что оба эмульгатора могут иметь почти одинаковое применение. А. Травин

61833. **Предотвращение осадков в сложных жидких препаратах. Брод-Кольсне, Гат** (Prevention of precipitation in mixed liquid preparations. Braude-Colsenet M., Guth E. P.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract-Pharmacy. 1956, 17, № 2, 92—93, 109 (англ.)

Исследовано стабилизирующее действие полиэтиленгликоля 400 (I), меда (II), полисорбата 20 (III) и полиоксиалкалена F 68 (IV) на смесь NaBr и тинктуры белладонны с эликсирами. Наиболее эффективными являются III и IV, причем III может быть рекомендован для смесей указанного типа с ароматич. эликсиром, а IV для смесей со сложным пепсиновым эликсиром. А. Травин

61834. **Новая синтетическая смола, как перевязочный материал, носитель лекарственных веществ и средство для защиты кожи. Шнейдер, Вагнер** (Ein neues Kunstharzprodukt als Wundverband, Hautschultz und Medikamententräger. Schneider W., Wagner H.), Berufsdermatosen, 1956, 4, № 2, 53—59 (нем.)

Обзорная статья о применении нобекутана (р-ра полимерного эфира метакриловой к-ты в этилацетате). Препарат образует на коже прочную эластичную пленку и может применяться для покрытия ран и как средство для защиты кожи от действия раздражающих в-в. Добавление к препарату тетраметилтиурамдисульфида (в кол-ве 0,6%) сообщает пленке защитные свойства

против облучения. Обладая способностью растворять и удерживать лекарственные в-ва, препарат может найти применение в дерматологии (при лечении псориазиса, микозов, экзем и т. д.). Библ. 39 назв. А. Травин

61835. **Реологическое измерение консистенции мазей.** **Хейвмейер** (The measurement of consistency as a rheological property of ointments. Havemeyer Ruth N.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 2, Part 1, 121—124 (англ.)

При сравнительном изучении консистенции (приводится описание аппарата) некоторых мазей и мазевых основ (цинковая мазь, желтая мазь, петролатум, ланолин, пластибаз) найдено, что фактор времени (1,6, 20 дней) мало влияет на текучесть каждой отдельной мази. А. Травин

61836. **Современные мазевые основы. Эрготич** (Moderne masne podloge. Ergotić Emilija), Farmac. glasnik, 1956, **12**, № 1-2, 17—22 (хорв.; рез. нем.)

Обзорная статья о мазевых основах, отличающихся высокой способностью поглощать воду. Приведена рецептура и области применения. Указан ряд положительных свойств. Л. М.

61837. **Значение полиэтиленоксидов в мазевой терапии. Цеч-Линденвальд** (Über die Einordnung der Polyaethylenoxyde in die Salbentherapie. Czetsch-Lindenwald H. v.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1956, **96**, № 17, 372—374 (нем.)

При изучении полиэтиленоксидов (I) сравнительно с некоторыми другими мазевыми основами (вазелин, свиное сало, глицерин и т. д.) найдено, что мази, приготовленные на основе I, принадлежат к числу мазей, плавящихся на коже, и в то же время обладают некоторыми свойствами, позволяющими выделить их в особую группу. В частности, I отличаются хорошей растворяющей способностью по отношению ко всем растворимым в воде и многим нерастворимым в воде в-вам (сульфаниламиды, нитрофуразон, некоторые антибиотики и др.). I совмещается также со многими нерастворимыми в воде и масле в-вами (S, ZnO, TiO_2, Hg). А. Травин

61838. **О целесообразности и применении порошковых основ. Цеч-Линденвальд** (Über die Zweckmäßigkeit und den Einsatz neuer Pudergrundlagen. Czetsch-Lindenwald H. von), Pharmaz. Ind., 1956, **18**, № 4, 133—136 (нем.)

Порошковая основа, орбацид, представляет собой продукт конденсации эквимолекулярных кол-в мочевины и формальдегида. Описаны свойства препарата (величина и форма частиц, размеры поверхности, действие на кожу, дезинфицирующие свойства, способность к стерилизации, стабильность при хранении, отношение к воде, маслам и лекарственным в-вам). А. Травин

61839. **Цветные реакции филиксана. Гелбахиани П. Г.,** Сб. тр. Тбилисск. н.-и. хим.-фармацевт. ин-та, 1955, **7**, 9—10

Филиксан (I), препарат из корневища мужского папоротника (в таблетках), внедрен в произ-во в качестве антигельминтных кишечных средств. Для идентификации I можно пользоваться одной р-цией, приведенной в Госфармакопее, основанной на окраске небольшого кол-ва I под влиянием HCl-кислоты в присутствии ванилина в красный цвет. Для этого 0,01 *г* I растворяют в 5 *мл* 2%-ного р-ра Na_2CO_3 и 1 *мл* полученного р-ра используют для указанной р-ции. Кроме этого предлагаются следующие цветные р-ции: 1. 0,01 *г* I растворяют в 5 *мл* 1—2% р-ра Na_2CO_3, прибавляют равные объемы р-ра Фелинга № 1 и № 2; жидкость окрашивается в зеленый цвет. При кипячении из жидкости выделяется осадок буро-красного цвета. 2. Ацетоновый р-р I 1 : :1000 с р-ром $FeCl_3$ дает буро-коричневое окрашивание. 3. Ацетоновый р-р I 1 : 1000 при прибавлении уксуснокислой меди дает зеленое окрашивание. Л. Михельсон

61840. **Титрование различных фармацевтических препаратов в ледяной уксусной кислоте. Де-Лоренци, Альдрованди** (Titolazione die varie sostanze farmaceutiche in acido acetico glaciale. De Lorenzi F., Aldrovandi R.), Farmaco Ed. scient., 1956, **11**, № 3, 267—273 (итал.; рез. англ.)

Обсуждается возможность применения метода титрования надхлорной к-той в лед. CH_3COOH для определения целого ряда в-в, в настоящее время используемых в фармацевтич. пром-сти. Л. М.

61841. **Колориметрическое определение фенилбутазона. Бруно, Луполи** (Dosaggio colorimetrico del fenilbutazone. Bruno S., Lupoli G.), Farmaco. Ed. scient., 1956, **11**, № 5, 462—465 (итал.; рез. англ.)

Описан метод колориметрич. определения фенилбутазона (бутадиона), основанный на образовании синего окрашивания с фосфорвольфрамовой — фосформолибденовой к-той в щел. среде. Конц-ию определяют при 750 *мμ*. Ошибка анализа составляет 1—2%. М. Колосова

61842. **К вопросу об идентификации гликолей и глицерина. Сообщение I. Бём, Тиме** (Beiträge zum Nachweis der Glykole und des Glycerins. I. Mitteilung. Boehm Th., Thieme H.), Pharmazie, 1956, **11**, № 3, 175—179 (нем.)

Взаимодействием глицерина (I), этиленгликоля (II), моноэтилового эфира II (III), диэтиленгликоля (IV), триэтиленгликоля (V), 1,2-пропиленгликоля (VI), 1,3-бутиленгликоля (VII) и 2,3-бутиленгликоля (VIII) с хлорангидридами 4-нитро-(IX), 3-нитро-(X), 4-бром-(XI), и 3,5-динитро-(XII) бензойных к-т получены следующие полные сложные эфиры (указаны к-та, спирт, т. пл. в °С): **IX**, **I**, 193; **IX**, **II**, 144; **IX**, **IV**, 100,5; **IX**, **VIII**, 194; **X**, **I**, 168; **X**, **II**, 134 (из ацетона); **XI**, **I**, 169—170 (из ацетона); **XI**, **II**, 138 (из ацетона); **XII**, **I**, 196—197 (из ацетона); **XII**, **II**, 175—176 (из *н*-пропанола); **XII**, **III**, 75 (из *н*-пропанола); **XII**, **IV**, 152 (из *н*-пропанола); **XII**, **V**, 71 (из эф.); **XII**, **VI**, 174—176 (из ацетона); **XII**, **VII**, 134—135 (из *н*-пропанола); **XII**, **VIII**, 244—245 (из толуола). Определена т-ра плавления эвтектич. смесей эфиров с различными в-вами. Наиболее пригодны для идентификации перечисленных многоатомных спиртов их сложные эфиры с **XII**. Для идентификации I в присутствии II, смесь подвергают азеотропной или фракционированной дистилляции; в дистиллате определяют II в виде эфира с **XII**, в остатке определяют I в виде эфира с той же к-той. А. Травин

61843. **Графиты. Бергнер, Штолль** (Graphites. Bergner K. G., Stoll D.), Arzneimittel-Forsch., 1956, **6**, № 5, 298—299 (нем.; рез. англ.)

Показано, что рекомендуемый Германской гомеопатич. фармакопеей способ очистки препаратов графита, применяемого в гомеопатии, не гарантирует их чистоты. Описан способ определения золы и серы в препаратах указанного графита. А. Травин

61844. **Предложения к дополнению к Германской Фармакопее 6 изд. Сообщение 3. Производные барбитуровой кислоты. Пётке, Геберт, Грезер, Вигерт** (Vorschläge zum Nachtrag für das DAB. 6. 3. Mitteilung. Barbitursäurederivate. Poethke W., Gebert P., Gräser H., Wigert R.), Pharmaz. Zentralhalle, 1956, **95**, № 5, 173—184 (нем.)

Проекты новых фармакопейных статей с комментариями, на 5-циклогексенил-5-этилбарбитуровую к-ту, ее Са-соль, N-метил-5-циклогексенилметилбарбитуровую к-ту, ее Na-соль (гексенал), 5-изопропил-5-(2′-бромаллил)-барбитуровую к-ту. Сообщение 2 см. РЖХим, 1955, 41496. О. Магидсон

61845 К. Учебник фармацевтической химии. Изд. 6-е. Бентли, Драйвер (Text-book of pharmaceutical chemistry. 6th ed. Bentley Arthur Owen, Driver John Edmund. London, Oxford Univ. Press, 1955, viii, 751 pp., ill., 55 sh.) (англ.).

61846 П. Терапевтически активные сложные эфиры (Therapeutically valuable esters) [Parke, Davis & Co.]. Австрал. пат. 166794, 23.02.56

Патентуются соединения (и их соли с к-тами), отвечающие общей ф-ле *n*-$O_2NC_6H_4CHOHCH(NH_2)CH_2OCOR$ (*трео*-форма), где R — углеводородный радикал с 7—19 углеродными атомами. Предложен способ их получения. А. Травин

61847 П. Амиды салициловой кислоты (Salicyclic acid amides) [Ciba Act.-Ges.]. Австрал. пат. 166891, 23.02.56

Патентуются амиды общей ф-лы *o*-$(OH)C_6H_4CONHR$, где R — фенил, замещенный не менее чем 1 атомом Cl и в положении 2 гидроксильной группой, а также их соли и способ получения. О. Магидсон

61848 П. Синтез β-алачина и родственных ему соединений. Мо, Уорнер (Synthesis of beta alanine and related compounds. Moe Owen A., Warner Donald T.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 514562, 12.07.55

Аминокислоты общей ф-лы $H_2NCHRCHR'COOH$ (R и R' — H-атомы или низшие алкилы) получают окислением соединений, имеющих группу $=NCHRCHR'CHO$ (R и R' имеют указанные значения, а $=N$ представляет N иминогруппы), в соответствующие к-ты и последующим гидролизом по иминогруппе получают β-метил-β-аланин из соединений с группой $=NCH(CH_3)CH_2CHO$ и β-аланин окислением β-фталимидопропионового альдегида водн. перманганатом в β-фталимидопропионовую к-ту с последующим гидролизом иминогруппы, или окислением β-сукцинимидопропионового альдегида перманганатом при 0—50° и pH 7—12 с последующим гидролизом иминогруппы в кислых условиях. Я. Кантор

61849 П. Аминокислоты (Amino acids) [International Minerals & Chemical Corp.]. Австрал. пат. 200002, 1.12.55

Для получения глутаминовой к-ты от кислотного гидролизата сырья отделяют образовавшийся во время гидролиза нерастворимый гумин, промывают его водн. р-ром неорганич. соли, являющейся сильным электролитом, и выделяют аминокислоты из освобожденного от гумина гидролизата. О. Магидсон

61850 П. Способ получения лекарственных средств из высокомолекулярных аминокислот. Шрадер, Шмиц (Verfahren zur Herstellung von therapeutischen Mitteln aus höhermolekularen Aminosäuren. Schrader Hans, Schmitz Adolf) [Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 900698, 4.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4644 (нем.)]

В доп. к пат. ФРГ 875525 (РЖХим, 1956, 69751), лекарственные средства для лечения стафилококковых заболеваний, в частности фурункулеза, получают из аминокислот (I), содержащих алифатич. остаток не менее, чем с 6 атомами C. В I вводят остатки кислых эфиров фосфорной или серной к-ты и затем переводят в дающие слабокислую р-цию соли неорганич. или органич. к-т. Смесь жирных к-т со средним содержанием 15 атомов C переводят оксиэтилдиэтилентриамином в амиды к-т (II), этерифицируют $POCl_3$ во вторичные эфиры фосфорной к-ты (III), смешивают с II и размешивают с 50% H_2O до плотной пасты. Переводят III в лактат или ацетат цетиламиносерной к-ты. О. Магидсон

61851 П. Способ получения натрий-кальций-медного соединения кератина. Вюльфинг (Verfahren zur Herstellung von Natrium-Calcium-Kupferkeratin-Verbindungen. Wülfing Johann A.). Австр. пат. 181362, 10.03.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7040 (нем.)]

Подвергают известным способом волосы гидролизу разб. к-той, пока не наступит более или менее полное растворение, диализируют, выпаривают, восстанавливают формальдегидсульфоксилатом Na или $Na_2S_2O_4$, обрабатывают Cu-солями до насыщения сульфгидрильных групп. Полученный еще высокомолекулярный кератиновый гидролизат обрабатывают для нейтр-ции 1 ч. NaOH и 3—4 ч. $Ca(OH)_2$, затем восстанавливают известным способом и обрабатывают Cu-солями. Из реакционной смеси выделяется Na-Ca-Cu-соединение кератина, пригодное для инъекций и хорошо переносимое средство против ревматизма. О. Магидсон

61852 П. Получение *dl*-эфедрина. Косима, Тагути (dl-エフエドリンの製法. 小島正治, 田口胤三) [田口胤三, Тагути Танэми]. Японск. пат. 6673, 20.09.55

Описан синтез *dl*-эфедрина (I) по схеме: смесь *dl*-N-ацилнорэфедрина (II) и *dl*-N-ацилнор-ψ-эфедрина (III) → *dl* *транс*-2-алкил (или арил-)-4-метил-5-фенилоксазолин (IV) → N-метил-четвертичная соль IV (V) → *dl*-O, N-диацилэфедрин (VI) → I. При действии $SOCl_2$ в H_2SO_4 на смесь II и III получают IV. Смесь 0,7 *г* IV (арил-C_6H_5, IVa), 0,45 *г* $(CH_3)_2SO_4$ (VII) и 3 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 40 мин., по охлаждении декантируют C_6H_6, к неочищ. V добавляют смесь 5 *г* лед. CH_3COOH, 0,5 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 *г* CH_3COONa, кипятят 3 часа и обрабатывают водой; получают VI (O—C_6H_5CO, N — CH_3CO), выход 0,7 *г*; омылением последнего получают хлоргидрат I (VIII), выход 0,6 *г*. Аналогично, из 0,7 *г* IV (алкил-CH_3), 0,4 *г* VII и 2 *мл* сухого C_6H_6 получают 0,6 *г* VIII. V получают также р-цией 0,6 *г* IVa с 0,45 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ (IX) в 4 *мл* толуола (кипячение, 2 часа); 1 *г* IVa с 0,7 *г* IX (нагревание при ~180°); 0,7 *г* IVa с 0,5 *г* CH_3J в 2 *мл* C_6H_6 (2 часа при 100°, в запаянной трубке). При дальнейшей обработке V, как описано выше, получают VIII (соответственно 0,5 *г*, 0,3 *г* и 0,7 *г*). А. Травин

61853 П. Способ получения производных аминодифенилена. Приве, Хрынишин (Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen von Aminodiphenylen. Priewe Hans, Hrynyschyn Konstantin) [Schering Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 887501, 24.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 37, 8678—8679 (нем.)]

Обладающие туберкулостатич. свойствами производные аминодифенила получают р-цией аминодифенила или его замещ. в ядре производных с равномолекулярным кол-вом ангидрида или хлорангидрида дикарбоновой или дисульфокислоты, после чего полученный продукт конденсации обрабатывают галоидирующими средствами, напр. NaClO. Из фталевого ангидрида и 4-аминодифенила в кипящем толуоле получают N-4-дифенилфталамидную к-ту, т. пл. 284°; Na-соль ее размягчается при 280°; при обработке NaClO превращается в N-хлор-N-4-дифенилилфталамидную к-ту, т. пл. 65—70°, из которой при обработке лед. CH_3COOH в спирте получают N-(3-хлор-4-дифенилил)-фталамидную к-ту, т. пл. 172—175°. N-бром-N-4-дифенилилфталамидная к-та, разлагается при 155—160°. N-3-дифенилилфталамидная к-та, т. пл. 180—182°, аналогично превращается в N-бром-N-(дибромдифенилил)-3)-фталамидную к-ту, т. пл. 129—130°. N-4-дифенилилсукцинамидная к-та, т. пл. 231—234°; Na-соль ее, т. пл. 350°, превращается в N-хлор-N-4-дифенилилсукцинамидную к-ту, т. пл. 78—80° (разл.) N-3-дифенилилсукцинамидная к-та, т. пл. 157°, превращается в N-хлор-N-3-дифенилилсукцинамидную к-ту, т. пл. 105—110° (разл.). 4-амино-4'-оксидифенил дает N-(4'-оксидифенилил-4)-фталамидную к-ту, т. пл. 333—335° (разл.). 3-хлор-4-аминоди-

фенил дает N-(3′-хлордифенилил-4)-фталамидную к-ту, т. пл. 173—174°. N-Хлор-N-(4′-хлордифенилил-3)-фталамидная к-та, т. пл. 87°. 4-амино-4-нитродифенил дает N-(4′-нитродифенилил-4-)-фталамидную к-ту, т. пл. 320° (разл.). Бензидин дает N-(2-карбоксибензоил)-бензидин, т. пл. 310° (разл.). В. Уфимцев

61854 П. Способ получения сульфанилилгуанидина. Веше, Зигмунд (Verfahren zur Herstellung von Sulfanilylguanidin. Wesche Hans, Siegmund Ursula) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 10969, 8.12.55

Сульфанилилгуанидин (сульгин) получают из сульфаниламида (I) и гуанидина (I) в присутствии р-рителей или суспендирующих средств, используя гуанидин, выделенный из его солей, без отделения последних, а полученный сырой сульгин до перекристаллизации подвергают обработке водн. р-ром щелочи. К суспензии 122 ч. нитрата II в метаноле прибавляют 40 ч. NaOH. После окончания р-ции прибавляют циклогексанол и 172 ч. I. Затем с повышением т-ры отгоняют метанол и часть циклогексанола. При 140° начинается р-ция с выделением NH_3, которую заканчивают при более высокой т-ре. Отгоняют остатки циклогексанола паром, прибавляют H_2O и нужное кол-во NaOH и сильно перемешивают при 60°. Отделяют и перекристаллизовывают из кипящей воды. Выход 139 ч. О. Магидсон

61855 П. Способ получения четвертичного аммониевого соединения *бис*-аминоалкоксиалкана (Verfahren zur Herstellung eines quaternären Ammoniumverbindung eins *Bis*-amino-alkoxyalkans) [J. R. Geigy A. G.]. Швейц. пат. 299231—299244, 298054, 16.08.54

В доп. к швейц. пат. 290449 (РЖХим, 1956, 5033) предлагаются следующие соединения, применяемые в качестве лекарственных средств: 1,11-*бис*-(β-триметиламмонийэтокси)-ундекандииодид, получаемый нагреванием 1,11-*бис*-(β-диметиламиноэтокси)-ундекана с CH_3I в ацетоне при 50—60°, т. пл. 141°. Аналогично получают 1,11-*бис*-(β-триэтиламмонийэтокси)-ундекандийодид, т. пл. 128°; 1,11-*бис*-(β-диметилбутиламмонийэтокси)-ундекандибромид, т. пл. 127—28°; 1,12-*бис*-(β-триметиламмонийэтокси)-додекандийодид, т. пл. 163°; 1,12-*бис*-(β-триэтиламмонийэтокси)-додекандийодид, т. пл. 128°; 1,12-*бис*-(β-диметилбутиламмонийэтокси)-додекандибромид, т. пл. 138—142°; 1,12-*бис*-(β-этилпиперидинийэтокси)-додекандийодид, т. пл. 103°; 1,12-*бис*-(γ-триэтиламмонийпропилокси)-додекандийодид, т. пл. 100—101°; 1,13-*бис*-(β-триэтиламмонийэтокси)-тридекандийодид, т. пл. 132°; 1,13-*бис*-(β-диметилбутиламмонийэтокси) - тридекандибромид, т. пл. 118—123°; 1,14-*бис*-(β-триметиламмонийэтокси)-тетрадекандийодид, т. пл. 165°; 1,13-*бис*-(β-триметиламмонийэтокси)-тридекандийодид, т. пл. 140°. О. М.

61856 П. Способ получения аминоалкилзамещенных 2-нитро и 2-циан-4-аминотолуолов. Маусс, Кёллинг, Гённерт (Verfahren zur Herstellung von aminoalkyl-substitutierten 2-Nitro-4-amino-toluolen und 2-Cyan-4-amino-toluolen. Mauss Hans, Kölling Heinrich, Gönnert Rudolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 918146, 20.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 37, 8685 (нем.)]

Аминоалкилзамещ. 2-нитро-4-аминотолуолы (I) или 2-циан-4-аминотолуолы (II) получают по следующим способам: а) р-цией I или II с аминоспиртами или их реакционными эфирами, а также в присутствии конденсирующих средств; б) р-цией I или II со спиртами содержащими группу, способную к превращению в аминогруппу, после чего проводят указанное превращение; в) аминотолуолы, содержащие в аминогруппе аминоалкильный остаток, а во 2-ом положении группу, способную к превращению в нитро- или циангруппу, подвергают этому превращению; или г) I или II, содержащие в ароматич. аминогруппе аминоалкильный остаток и кроме того ацилированные по ароматич. или алифатич. аминогруппе, подвергают гидролизу для удаления ацильного остатка. Получаемые в-ва пригодны в качестве лечебных средств против шистозомных инфекций. Нагреванием I с β-диэтиламиноэтилхлоридом при 130—140° получают 2-нитро-4-(β-диэтиламиноэтил)-аминотолуол, красное масло, т. кип. 175—178°/2,5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 184—185°. 2-нитро-4-(γ-диэтиламинопропил)-аминотолуол, оранжевое масло, т. кип. 187—191°/3 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 150°. 2-нитро-(N-метил-N-β-диэтиламиноэтил)-аминотолуол, светло-красное масло; хлоргидрат, т. пл. 161°. 2-циан-4-(β-диэтиламиноэтил)-аминотолуол, желтоватое масло, т. кип. 179—180°/13 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 181—182°. 2-циан-4-(N-бензил-N-β-диэтиламиноэтил)-аминотолуол, масло; хлоргидрат, т. пл. 153—154°. В. Уфимцев

61857 П. Способ получения четвертичных аммониевых солей алкильных эфиров 4-амино-2-(*трет*-аминоалкокси)-бензойной кислоты. Клинтон, Ласковский (Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumsalzen von 4-Amino-2-(tert.-aminoalkoxy)-bensoesäurealkylestern. Clinton Raymond Otto, Laskowski Stanley Chester) [Sterling Drug Inc.]. Пат. ФРГ 938017, 19.01.56

Указанные соли эфиров общей ф-лы: 4-NH_2-2-(OXNRR′R‴Y)C_6H_3COOR'' [X — алкиленовый остаток, остальные валентности которого связаны с различными атомами C; NRR′— низкомолекулярная диалкиламиногруппа, пиперидил-1, алкил-пиперидил-1, пирролидил-1, морфолинил-4; R″- низший алкил, R‴ — низший алкил, или бензил; Y — нетоксичный а(он сильной к-ты] получают р-цией эфиров 4-нитро-2-*трет*-аминоалкокси)-бензойной к-ты (I) с соединением ф-лы R‴-Y и образовавшуюся четвертичную соль восстанавливают. Для получения I эфиры 4-нитро-2-оксибензойной к-ты или их металлич. соль обрабатывают *трет*-аминоалкилгалогенидом, или же галоидалкилируют галодоалкильным эфиром бензол-, *n*-толуолсульфокислоты или дигалоидалканом с последующей обработкой вторичным амином ф-лы NRR′. К кипящему р-ру 42,2 *г* этилового эфира 4-нитро-2-оксибензойной к-ты (II) в 1 *л* абс. спирта прибавляют р-р 4,6 *г* Na в 500 *мл* этанола, затем в течение 20 мин. приливают 27,1 *г* 2-диэтиламиноэтилхлорида (III) и кипятят 3 часа, прибавляют еще 5 *г* III и кипятят 30 мин. Выделяют этиловый эфир 4-нитро-2-(2-диэтиламиноэтокси)-бензойной к-ты (IV), который растворяют в малом кол-ве этилацетата и осаждают 20%-ным р-ром HCl в эфире хлоргидрат IV (45,5 *г*), т. пл. 144,4—145,2°. Аналогично синтезируют этиловые эфиры 4-нитро-2-(2-диметиламиноэтокси)— и 2-[2-(2-метилпиперидил-1)-этокси]-бензойной к-ты. Из II, C_2H_5ONa и 3-(пиперидил-1)-пропилхлорида получают хлоргидрат этилового эфира 4-нитро-2-[3-пиперидил-1-пропокси]-бензойной к-ты, т. пл. 160,4—161,6° (из изопропанола); хлоргидраты: *н*-бутилового эфира 4-нитро-(2-диэтиламиноэтокси)-бензойной к-ты, т. пл. 117,6—118,6° (из этилацетата); этилового эфира 4-нитро-2-(2-диметиламиноэтокси)-бензойной к-ты, т. пл. 202,2—202,6° (из изопропанола). Приведены следующие хлоргидраты ф-лы 4-NO_2-2-O$(CH_2)_n$ NRR′C_6H_3-COOR″ (последовательно *n*, NRR′ R″, т. пл. в C°); 2,2,6-диметилпиперидил-1, C_2H_5, 153—154; 2, морфолинил-4, C_2H_5, 207—208; 3, морфолинил-4, C_2H_5, 142—144,6; 2, пиперидил-1, C_2H_5, 191—191,5; 2, морфолинил-1, CH_3, 206—206,4; 2-метилпиперидил-1, C_2H_5, 180,8—182,6; 3,2-метилпиперидил-1, C_2H_5, 158,2—159,6; 3, $(C_2H_5)_2$ N, C_2H_5, 164,8—165,6; 2 (C_2H_5)N, *н*-C_3H_7, 153,4—155,4; 2, (C_2H_5)N, CH_3, 156,9—159,2. Иодметилат IV (VI) получают, смешивая 6 *г* IV в 50 *мл* этилацетата с 15 *мл* CH_3I; после 5 мин. выдержки кипятят 1,5 часа, т. пл. 143,1—144,6°. Аналогично получены йодметилаты: этилового эфира 4-нитро-2-(3-пиперидил-

1-пропокси)-бензойной к-ты, т. пл. 166,9—167,9°, бутилового эфира 4-нитро-2-(2-диэтиламиноэтокси)-бензойной к-ты, т. пл. 118,2—120,3°. Описаны йодметилаты 4-(NO_2-2-[$O(CH_2)_n$NRR'CH_3J]-C_6H_4COOR" (последовательно *n*, NRR', R", т. пл. в С°): 2, $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 190,2—191,2; 2, $(C_2H_5)_2N$, *н*-C_3H_7, 143,2—144,6; 3, $(C_2H_5)N$, C_2H_5, 148—149,6; 2, $C_5H_{10}N$, C_2H_5, 147,7—148,9; 2, 2-метилпиперидил-1), C_2H_5, 159,8—161; 2,2,6-диметилпиперидил-1, 192,3—192,9; 3,2-метилпиперидил-1, C_2H_5, 165,5—166,5; 2- морфолинил-4, C_2H_5, 161,1—161.7; 2 $(C_2H_5)_2N$, CH_3, 162,5—163,2; 2, морфолинил-4, CH_3, 209—211. 18,5 *г* **VI** восстанавливают H_2 с 400 *мг* $PtO_2 \cdot H_2O$ под давлением при 20°. Выделяют йодметилат этилового эфира 4-амино-2-(2-диэтиламиноэтокси)-бензойной к-ты, т. пл. 139,2—141,1° (из изопропанола + + CH_3COOH). Аналогично получены йодметилаты: этилового эфира 4-амино-2-(3-пиперидил-1-пропокси)-бензойной к-ты, т. пл. 150,1—150,6° (из абс. сп.), бутилового эфира 4-амино-2-(2-диэтиламиноэтокси)-бензойной к-ты, т. пл. 88,2—92,4° (из изопропанола). Описаны йодметилаты 4-NH_2-2-[$O(CH_2))_n$NRR' · CH_3J]=C_6H_3-COOR" (последовательно *n*, NRR', R", т. пл. в С°): 2, $(C_2H_5)N$, *н*-C_3H_7, 127—129,6; 3, $(C_2H_5)_2N_2C_2H_5$, 125—126°, 2, $C_5H_{10}N$, C_2H_5, 167,4—168,4; 2, 2,6-диметилпиперидил-1, C_2H_5, 123,4—126,4; 2, морфолинил-4, C_2H_5, 182,7—183,7; 3, морфолинил-4, C_2H_5, 151,9—153,1; 2, $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 202,2—202,9; 2, $(C_2H_5)_2N$, CH_3, 127—129. Указанные соединения обладают ганглиоблокирующим действием. О. Магидсон

61858 П. Способ получения двучетвертичных производных ω, ω'-диаминодиалкильных эфиров. Майер (Verfahren zur Herstellung von bisquaternären Derivaten von w.w'.-Diaminodialkyläthern. Maier Karl) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 921267, 13.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4646 (нем.)]

Конденсируют ω,ω'-дигалоиддибутиловый эфир с вторичными аминами, полученный двутретичный ω,ω'-диаминобутиловый эфир превращают в четвертичную соль. Нагревают пирролидин с ω,ω'-дихлордибутиловым эфиром при 80—90°, получают ω,ω'-*бис*-(N-пирролидино)-дибутиловый эфир, т. кип. 160—163°/3 *мм*; *бис*-йодметилат, т. пл. 161°. Аналогично получают *бис*-(N-пиперидино)-дибутиловый эфир, т. кип. 208—210°/2 *мм*; *бис*-йодметилат, т. пл. 185—186°; *бис*-(N-морфолино)дибутиловый эфир, т. кип. 205—208°/2 *мм*; *бис*-йодмет-лат, т. пл. 182°; *бис*-(N-гексаметиленимино)-дибутиловый эфир, т. кип. 220—222°/4 *мм*; *бис*-йодметилат, т. пл. 225—228°; *бис*-(N-диэтиламино)-дибутиловый эфир, т. кип. 137—141°/3 *мм*; *бис*-йодметилат, т. пл. 231—232°; *бис*-(N-диметиламино)-дибутиловый эфир, т. кип. 116°/2 *м* ; *бис*-йодметилат, т. пл. 178—179°. Соединения обладают действием кураре. О. Магидсон

61859 П. Производные пиридина и способ их получения (Pyridine derivative sand process for the manufacture thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 737639, 28.09.55

Диацилгидразиды общей ф-лы (I) (R — алифатич., алициклич., ароматич. или гетероциклич. ацил) получают р-цией в пиридине при нагревании соединения

CONHNHR, CH_3 I

общей ф-лы R'$NHNH_2$ с галоидангидридом или ангидридом к-ты общей ф-лы R"R‴ или соответственно R" OR‴ где R‴— галоид, а один из R' и R"—радикал 2-метилизоникотиновой к-ты, а другой — алифатич., алициклич., ароматич. или гетероциклич. ацил. В примерах описано получение производных N'-(2-метилизоникотинила) (II): (1) II-N^2-пальмитоилгидразина, II-N^2-лауроилгидразина и II-N^2-10-ундеценоилгидразина из 2-метилизоникотинилгидразида и соответственно хлорангидридов пальмитиновой, лауриновой и 10-ундекановой к-т; (2) аналогично (1) получают II-N^2-(1-метилциклогексан-(1)-карбонил)-гидразин; (3) II-N^2-бензоилгидразина из 2-метилизоникотинилгидразида и бензойного ангидрида или хлористого бензоила; (4) II-N^2-(*п*-хлорбензоил)-гидразина как в (1); (5) II-N^2-[фуран-(2)-карбонил]-гидразина как в (1); (6) II-N^2-никотинил- и изоникотинилгидразинов как в (1) с применением хлористоводородных солей хлорангидридов к-т; (7) N', N'-*бис*-(2-метилизоникотинил)-гидразина способом, подобным (6). В качестве значения R упомянутой ф-лы I названы 2-метокси- и 2-этоксиизоникотинил.

Ю. Вендельштейн

61860 П. Производные изоникотиновой кислоты и способ их получения (Isonicotinic acid derivatives and process for the manufacture thereof) [Roche products, Ltd]. Англ. пат. 720787, 29.12.54

Химиотерапевтические продукты конденсации гидразида изоникотиновой к-ты (I) или замещ. в ядре I (напр., 2-метил- или 2-этилпроизводные) получают конденсацией I с CH_2O или параформальдегидом в воде, этиловом или изопропиловом спирте при обычной или повышенной т-ре. М. Колосова

61861 П. Получение сульфаметазина (сульфодимезина) для медицинского употребления. Ингем (Preparation of medicinal grade sulfamethazine. Ingham George A.) [Dominion Rubber Co. Ltd]. Канадск. пат. 510336, 22.02.55

Неочищ. сульфодимезин (I) растворяют в разб. минер. к-те, напр. HCl, устанавливают pH 0,6—0,9, обрабатывают р-р восстановителем, напр. $Na_2S_2O_3$, и затем активированным углем, отделяют последний и прибавляют щелочь или р-р NH_3 (до pH 2,1—5,5) для осаждения I, в основном очищенного от Fe и органометаллич. загрязнений и годного для медицинского употребления. О. Магидсон

61862 П. Способ получения 2-(*п*-фталимидобензолсульфамидо)-тиазола (Verfahren zur Herstellung von 2-(*p*-Phtalimidobensolsulfonamido)-thiazol) [Ed. Geistlich Söhne Akt.-Ges. für chemische Industrie]. **Швейц.** пат. 301593, 16.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6806 (нем.)]

2-(*п*-фталимидобензолсульфамидо)-тиазол (фталазол) получают нагреванием 2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-тиазола с фталевым ангидридом при 180°. Получают в-во (т. разл. >250°), являющееся высокоактивным химиотерапевтич. препаратом для желудочно-кишечного тракта. О. Магидсон

61863 П. Получение 2,4-диамино-5-(4'-хлорфенил)-6-этилпиримидина. Жакоб (Production of 2 : 4-diamino-5-(4'-chlorophenyl)-6-ethylpyrimidine. Jacob Robert M.) [Soc. des Usines Chimiques Phone-Poulenc]. Канадск. пат. 520095, 27.12.55

Гуанидин конденсируют с этил 2-(4'-хлорфенил)-3-пентанонoатом в среде, содержащей 15—40%-ный олеум (напр., 20%-ный). Получаемый 2-амино-4—окси-5-(4'-хлорфенил)-6-этилпиримидин обрабатывают PCl_5; образующийся 2-амино-4-хлор-5-(4'-хлорфенил)-6-этилпиримидин вводят в р-цию с NH_3 в органич. р-рителе, кипящем при т-ре не ниже 160° (при т-ре кипения этого р-рителя). Напр., обработку NH_3 проводят в фенольной среде при его т-ре кипения.

Ю. Вендельштейн

61864 П. Нитраты пиримидинов (Pyrimidine nitrates.) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 166460, 19.01.56

Патентуются нитраты 2-алкил-3,4,5,6-тетрагидропиримидинов общей ф-лы: $CR^1R^2CR^3R^4CR^5R^6NR^7CR^8 = N \cdot HNO_3$, где R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 и R^6 — Н или алкил с 1—4 атомами С, R^7 — Н или насыщ. углеводородный остаток с 1—3 атомами С, который может быть замещен на амино- или оксигруппу, а R^8 — насыщ. алкил с 11—21 атомами С. О. Магидсон

61865 П. N-(винилоксиалкил)-имидазолидоны и гексагидропиримидоны и полимеры. М е л а м е д (N-(vinyloxyalkyl)-imidazolidones and hexahydropyrimidones and polymers. M e l a m e d S i d n e y) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2727019, 13.12.55

Патентуются соединения общей ф-лы: $CH_2=CHOZN—A—NH—C=X$, где X — O, S; A — алкилен содержащий 2 или 3 атома С (из них $\geqslant 2$ находятся между атомами N); Z — алкиленовая цепь, у которой $\geqslant 2$ атомов С находятся между O и N. Эта углеродистая цепь является частью углеводородного алкиленового остатка, содержащего $\geqslant 18$ атомов С, имеющего фенильный, циклогексильный или винильный заместитель по этиленовой группе. О. Магидсон

61866 П. Способ получения N-замещенных 4-амино-1-фенил-2,3-диметилпиразолонов-5. С к и т а, Ш т ю м е р (Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 4-Amino-1-phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrasolonen. S k i t a A l a d a r, S t ü h m e r W e r n e r) [Elsbeth Skita, geb. von Lilienthal, Dr. Werner Stühmer]. Пат. ФРГ 932677, 5.09.55

N-Замещенные 4-амино-1-фенил-2,3-диметилпиразолоны-5 (I) получают каталитич. гидрированием I или его монозамещ. у атома N аминогруппы в присутствии карбонильных соединений общей ф-лы RCOR′ (R — органич. остаток; R′— Н или органич. остаток), катализаторов гидрирования (благородные металлы, Ni или Co) и добавочных катализаторов (напр. ацетат пиперидина) или без них. 10 *г* I в 75 *мл* ацетона и 50 *мл* воды (лучше с добавлением 3 *мл* конц. водн. р-ра NH_4Cl) гидрируют 3 часа при 100° в присутствии 10 *г* Ni-катализатора под давлением H_2 10 *атм*, фильтрованием и упариванием выделяют 4-изопропиламино-1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5 (II); пикрат II, т. пл. 183—185°. 10 *г* II в спирт. р-ре с 30 *мл* ацетона и 1 *г* $ZnCl_2$ (или HCl или CH_3COOH), лучше после 2-дневного стояния при 0°, гидрируют при 20° в присутствии 10 *г* 10%-ной Pt|$BaSO_4$ под давлением H_2 3,5 *атм* и получают 4-диизопропиламино-1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5, т. пл. 112° (из разб. ацетона); пикрат его, т. пл. 154°. 10 *г* 4-фенил-этиламино-1-фенил-2,3-диметилпиразолона-5 в 3,5 *г* конц. HCl, 53,5 *мл* воды и 5,1 *г* свежеперегнанного изомасляного альдегида гидрируют при 20° в присутствии 10 *г* 7%-ной Pt|$BaSO_4$ под давлением H_2 3,4 *атм* и получают 4-(N-изобутил-N-фенилэтил)-амино-1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5, т. пл. 54—55° (из петр. эф.); пикрат его, т. пл. 153—154° (из сп.). 4,9 *г* II в 100 *мл* 90%-ного C_2H_5OH и 3 *г* пропионового альдегида гидрируют 4 часа при 70° в присутствии 1,5 *г* Ni под давлением H_2 3,4 *атм* и получают 4-(N-пропил-N-изопропиламино) -1 - фенил-2,3-диметилпиразолон-5, т. пл. 86° (из сп.); пикрат его, т. пл. 165°. Аналогично из II и соответствующих альдегидов или кетонов получены (указаны исходный альдегид или кетон, заместитель у атома N аминогруппы полученного производного II, т-ра плавления последнего в °С и т-ра плавления его пикрата): C_6H_5CHO, бензил,—(из сп.), 185; пропионовый альдегид, ди-пропил, — (из эф.+ петр. эф.), 185; масляный альдегид, бутил, —, 188—189 (из сп.); коричный альдегид, фенилпропил, —, 176 (из сп.); 1-диэтиламинобутанон-2, 1-диэтиламинобутил-2, —, —, (оксалат, т. пл. 138°); пропионовый альдегид, пропил, —, 174 (из сп.); *n*-аминобензальдегд, *n*-аминофенил-метил, 202 (из бзл.), —. В. Уфимцев

61867 П. Способ получения новых замещенных в 4-м положении 3,5-диоксопиразолидинов. Х е ф л и г е р (Verfahren zur Herstellung von neuen, in 4-Stellung substituierten 3, 5-Dioxopyrazolidinen. H ä f l i g e r F r a n z) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 903578, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5851 (нем.)]

Соединения общей ф-лы: CONArNArCOCHR или их таутомерные формы (R — углеводородный остаток прерванный в цепи гетероатомом или группой, а Ar — замещ. или незамещ. фенил) получают р-цией производного монозамещ. малоновой к-ты с 1,2-диарилгидразином в присутствии конденсирующего или связывающего к-ту в-ва. Полученные соединения в случае надобности переводят в их соли. β-метилмеркаптоэтилмалоновый эфир с гидразобензолом в присутствии C_2H_5ONa дает 1,2-дифенил-3,5-диоксо-4-(β-метилмеркаптоэтил)-пиразолидин, т. пл. 120—121° (в дальнейшем 1,2-дифенил-3,5 диоксо = D: пиразолидин = Py), D-4(β-этилмеркаптоэтил)-Py, т. пл. 92°. D-4-(β-*n*-пропилмеркаптоэтил)-Py, т. пл. 94—96°. D-4-(β-изопропилмеркаптоэтил)-Py, т. пл. 105—107°. D-4-(β-фенилмеркаптоэтил)-Py, т. пл. 106—108°. D-4-[β-(*n*-метилфенилмеркапто)-этил]-Py, т. пл. 104—105°. D-4-[β-(*n*-хлорфенилмеркапто)-этил]-Py, т. пл. 117—119°. D-4-(γ-фенилмеркаптопропил)-Py, т. пл. 112—113°. D-4-(δ-фенилмеркаптобутил)-Py, т. пл. 121—122°. D-4-(β-пропоксиэтил)-Py, т. пл. 90—92°. D-4-(β-изопропоксиэтил)-Py, т. пл. 104—106°. D-4-(β-*н*-бутоксиэтил)-Py, т. пл. 92—95°. D-4-(β-феноксиэтил)-Py, т. пл. 147°. D-4β-(-этилсульфинилэтил)-Py, т. пл. 181—182°. D-4-(β-диэтиламиноэтил)-Py, т. пл. 228—230° (разл). D-4-(β-метоксиэтил)-Py, т. пл. 117—118°. D-4-(β-этоксиэтил)-Py, т. пл. 78—79°. D-4-(β-ацетоксиэтил)-Py. Жаропонижающие, болеутоляющие и противовоспалительные препараты. О. Магидсон

61868 П. Эфиры гетероциклических кислот и 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-2-алканолов. К ь ю с и к (Esters of heterocyclic acids and 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-2-alkanols. C u s i c J o h n W.) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2731467, 17.01.56

Патентуются эфиры общей ф-лы: X-COO-A-Q, где X — 2-фурил, 2-тиенил, пиридил, A — низший алкилен, а Q — замещенный в положении 2 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин, который также может иметь заместители преимущественно в пиридиновом ядре в виде низших алкилов Соединения эти в форме солей в применяемых дозах нетоксичны, регулируют и улучшают работу сердца и сосудов. (В последующем I — 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин). Кипятят 3 часа смесь 130 *г* 2-фуроилхлорида и 177 *г* I-этанола-2 (II) в 1200 *г* бутанона и отделяют на 12 час., отделяют кристаллич. осадок 2-(β -(2[1]-фуроилокси)-этил]-I, т. пл. 188—189° (из изопропанола). Аналогично из 146 *г* хлорангидрида 2-тиофенкарбоновой к-ты и 177 *г* II в 1600 *г* бутанона получают хлоргидрат 2-[β-(2[1]-тиофенкарбокси)-этил]-I, т. пл. 185—186° (из разб. изопропанола). Смесь 356 *г* хлоргидрата никотинилхлорида, 354 *г* II, 169 *г* пиридина и 1200 *г* бутанона кипятят 5 час., отгоняют р-ритель в вакууме, подщелачивают и извлекают эфиром. Получают основание 2-[β-(никотинилокси)-этил]-I, т. кип. 190—192°/ 1 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 197—198°. Аналогично с хлоргидратом изоникотинилхлорида (III) образуется основание 2-(β-изоникотинилоксиэтил)-I, т. кип. 190—200°/1—1,5 *мм*; с хлоргидратом пиколинилхлорида — 2-[γ-пиколинилоксиэтил)-I, т. кип. 160—170°/0,2—0,5 *мм*. Из III и 3-метил-I-пропанола-2 получают 2-(γ-изоникотинилоксипропил)-3-I, т. кип. 200—210°/1 *мм*. Растворяют в 175 *г* бзл. 118 *г* *о*-карбэтоксиминдальной к-ты и прибавляют постепен-

но 126 *г* $SOCl_2$, кипятят 2 часа, оставляют на 5 час; выделяют хлорангидрид *о*-карбэтоксиминдальной к-ты (IV), т. кип. 155—159°/13 *мм*. Кипятят в 80 *г* бутанона, 15 *г* IV и 10 *г* II — 2 часа. Выделяют хлоргидрат 2-[3-(*о*-карбэтоксиманделилокси)-этил]-I, т. пл. 157—158°.
О. Магидсон

61869 П. Способ получения 3-окси-N-метилморфинанов.— (Procédé de production de 3-oxy-N-methylmorphinanes.—) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1075286, 14.10.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 3, 190 (франц.)]

Конденсируют циклогексен-(1)-илэтиламин в разб. водн. р-ре при pH 3—4 с *п*-метоксифенилацетальдегидами в 1-*п*-метоксибензил-10-оксидекагидроизохинолины, которые затем циклизуют обработкой к-тами в соответствующие N-метилированные соединения. См. также РЖХим, 1956, 5049.
О. Магидсон

61870 П. Теофиллинаты (Theophyllinates) [Societe des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Австрал. пат. 162715, 19.05.55

Патентуется в качестве средства от морской болезни соль 8-хлортеофиллина (I) и 10-(3'-диметиламинопропил)-1-(или 3)-хлорфентиазина (II), получаемая р-цией I с эквимол. кол-вом II при повышенной т-ре.
О. Магидсон

61871 П. Получение генинов из глюкозидов (Production of genins from glycosides) [Ciba A.-G.]. Англ. пат. 735420, 18.08.55

Генины получают из глюкозидов, напр. *Agave sisalana* или *Agave fourcroydes*, обработкой шлама, получаемого ферментацией сырого сапонина, гидроокисью щел.-зем. металла, напр. известковым молоком. В примерах описано экстрагирование гекогенина.
Ю. Вендельштейн

61872 П. Растворы дигоксина (Digoxin solutions) [Burroughs Welcome & Co. (Aust.) Ltd]. Австрал. пат. 200749, 1.03.56

Инъекционный р-р содержит дигоксин и 5—10% спирта, 30—40% пропиленгликоля и ⩾50% H_2O.
О. Магидсон

61873 П. Способ получения полиеновых соединений (Procédé pour le préparation de composés polyéniques) [F. Hoffmann-La Roche & Cie (Soc. An.)]. Франц. пат. 1096247, 16.06.55 [Prod. Pharmac., 1955, **10**, № 11, 705 (франц.)]

2,7-диметил-окта-2,6-диен-4-индиол-1,8 обрабатывают окислителем, образующийся 2,7-диметил-окта-2,6-диен-4-индиал-1,8 конденсируют с металлоорганич. соединением и гидролизуют полученный продукт конденсации.
Ю. Вендельштейн

61874 П. Формилированные дигидроптеридины и способ их получения. Халткуист, Рот (Formylated dihydro pteridines and preparation of the same. Hultquist Martin E., Roth Barbara) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 515416, 9.08.55

Вещества, способные поддерживать рост *Leuconostoc citrovorum*, получают формированием дигидроптероиновой к-ты и ее амида или дигидроаминоптероиновой или дигидроптероилглутаминовой к-той. С. Магидсон

61875 П. Устойчивые витаминные составы с фолевой кислотой. Танси, Шнеллер (Stabilized folic acid and vitamin composition. Tansey Robert P., Schneller George H.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2731390, 17.01.56

Указанные препараты содержат фолевую к-ту (I) (0,01—0,5%), витамины комплекса В (напр. 0,01—0,5% рибофлавина), 0,02—0,05% антиоксиданта (нордигидрогваяретовую к-ту (II), 2-*трет*-бутил-4-оксианизол, 3-*трет*-бутил-4-оксианизол или этиловый эфир гидрокофейной к-ты) и воду; pH состава доводят до 3,5—5,5 с помощью лимонной к-ты, Na_2HPO_4 или другого буфера. Для повышения растворимости прибавляют спирт, пропиленгликоль, полиэтиленгликоль или поверхностноактивные в-ва. Необходимая вязкость и гомогенность достигается добавлением производных целлюлозы, пектина или альгината Na. Препараты консервируют эфирами *п*-оксибензойной к-ты. В трех порциях пропиленгликоля: а) растворяют 0,03 *г* метилового и 0,01 *г* пропилового эфира *п*-оксибензойной к-ты; б) готовят пасту из 0,01 *г* рибофлавина и в) при нагревании растворяют 0,02 *г* II. Полученные концентраты прибавляют к р-ру 1,5 *г* лимонной к-ты и 1,0 *г* Na_2HPO_4 в дистил. воде.; туда же добавляют остаток пропиленгликоля, общее кол-во которого составляет 50 *мл*, и 0,01 *г* I в 5 *мл* 0,1 н. р-ра NaOH. Полученный р-р разбавляют дистил. водой до 100 *мл*. Все операции проводят при ослабленном освещении. После 2 месяцев хранения разложение I в указанном р-ре составляло 9%, в то время как в отсутствие II оно достигало 81,5%. Приведены составы и методики приготовления других препаратов, содержащих I.
М. Колосова

61876 П. Получение концентрированного водного раствора витамина B_2. Инами (ビタミン B_2 濃厚水溶液の製造方法. 稲見敬二) [三共 株式會社, Санкё кабусики кайся]. Японск. пат. 2047, 26.03.55

10 *г* амида никотиновой к-ты растворяют в 1000 *г* воды, добавляют 10 *г* бензамида, нагревают (70° и выше) при встряхивании и растворяют витамины, после охлаждения добавляют воды до 1 *л*, получают конц. р-р витамина B_2 (pH 3,6—3,8), который стерилизуют в ампулах.
В. Гужавин

61877 П. Выделение витамина B_{12} аминами из его растворов в органических оксимах. Мак-Кормик, Маллер (Recovering vitamin B_{12} materials from organic oxime solutions of the same with amines. McCormick Jerry Robert D., Muller Siegfried A.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2731389, 17.01.56

Патентуется способ выделения в-в с активностью витамина B_{12} (BAB12) смешиванием р-ра BAB12 (с конц-ией ⩾0,05 γ *мл*) в жидком органич. оксиме (с т. пл. <100°), напр. бензальдоксиме (I), с приблизительно стехиометрич. кол-вом (допускаемое отклонение 15%) вторичного или третичного амина с pKв <11 и т. пл. <100°, напр. пиридина, экстрагированием BAB12 из смеси водн. р-рителем при 9—100° (предпочтительно при 5—35°) и pH 5—10 (более низкий pH разрушает комплекс оксима с амином) и отделением р-ра BAB12 в водн. р-рителе. Способ основан на нерастворимости BAB12 в комплексе оксима и амина и дает большую экономию в реактивах при малой емкости аппаратуры. При больших конц-иях BAB12 последние выпадают из смеси амина с оксимом и могут быть отделены любым способом, а остаток экстрагирован водн. р-рителем, но предпочтительна экстракция водн. р-рителем. В большом масштабе возможно экстрагирование в противотоке. Примеры: 1) 50 объемн. ч. водн. р-ра сырых BAB12 с активностью 21 γ/*мл* или 168 γ/*г* в сухом в-ве дважды экстрагируют по 1 объемн. ч. I, экстракты промывают 2 объемн. ч. воды и взбалтывают с 2 объемн. ч. воды и 2 объемн. ч. пиридина и центрифугируют; отделенная водн. фаза содержит BAB12 21 γ/*мл* или 1835 γ/*г* на сухое в-во, т. е. в одной стадии достигается более чем 10-кратная очистка. 2) К 1 объемн. ч. водн. р-ра BAB12 (41 γ/*мл*), прибавляют 0,5 объемн. ч. насыщ. р-ра $(NH_4)_2SO_4$ и после слабого нагревания, извлекают 0,2 объемн. ч. расплавленного 3-оксимпентадиона-2,4, экстракт смешивают с 0,2 объемн. ч. 2-метил-5-этилпиридина (II) и 0,5 объемн. ч. воды, достигая полной регенерации очищ. продукта. 3) Аналогично (2), но с применением диацетилмоноксима. 4) Как (1), но с применением салицилальдоксима и пиридина. 5) Культуральную жидкость после выращивания

Streptomyces olivaceous нагревают до 50°, установив предварительно pH 1,8, охлаждают до 30° и фильтруют, устанавливают pH 9,2, снова фильтруют, 300 *мл* фильтрата экстрагируют 5 раз по 15 *мл* **I**; к 72 *мл* экстракта, содержащего 2,5 γ/*мл* ВАВ12 прибавляют равный объем **II** и экстрагируют 4 раза по 10 *мл* воды, получая в 39 *мл* водн. фазы конц-ию 5,4 γ/*мл*; в качестве амина можно применять 2-пиколин, 2,4-лутидин или 2,6-лутидин. 6) Аналогично (2), но с применением этаннитроловой к-ты и **II**. Ю. Вендельштейн

61878 П. Концентрация витаминов методом дестеаринизации между последовательными извлечениями паракритическим растворителем. Пассино (Vitamin concentration by destearinizing between successive extractions with a paracritical solvent. Passino Herbert J.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2730484, 10.01.56

Смесь рыбьего жира (**I**) и р-рителя нагревают при повышенном давлении до т-ры, близкой к критич. т-ре смеси, отделяют и упаривают верхний, обогащенный витаминный слой, охлаждают его до выпадения стеариноподобных в-в и, освобожденный от последних, жир подвергают повторной экстракции. Экстракцию проводят в колонке высотой ~18,3 *м* и диаметром ~7,6 *см*, при ~71—93° и давлении, превышающем на 2,8—4,2*кг*/*см*² упругость пара р-рителя при данной т-ре. Верхний конец колонны нагревают на 3—6° выше, чем нижний. Объемное соотношение верхнего и нижнего слоев, разделяющихся при достижении состояния равновесия, зависит от температурного режима колонны: чем выше т-ра колонны (в указанных выше пределах), тем меньше объем верхнего слоя. В нижнюю часть колонны, на расстоянии ~11 *м* от ее верхнего конца, со скоростью 4 *л*/*час* вводят **I**, содержащий 2000 ед витамина А в 1 *г* и ~15% стеариноподобных в-в. Одновременно, на расстоянии ~17,7 *м* от вершины колонны вводят пропан в таком кол-ве, чтобы отношение **I** к р-рителю составляло 1 . 50. В колонне поддерживают т-ру ~89° и ~85° (верхняя и нижняя часть) и давление ~42 *кг*/*см*². Через ~72 часа отделяют верхний обогащенный слой, составляющий ~3% от веса загруженного **I**; содержание витамина А и стеариноподобных в-в в концентрате (после полного удаления р-рителя в отдельном образце) составляет соответственно ~58000 *ед*/*г* и ~25%. Экстракт упаривают до соотношения между жиром и р-рителем 1 : 3 и охлаждают до ~—29°, при этом выпадают (в кол-ве 15—25% от веса жира) твердые стеариноподобные в-ва. Освобожденный от твердых примесей концентрат подвергают вторичной экстракции описанным выше образом. В этом случае т-ру колонны приближают к верхнему пределу (~88° и ~92° в нижнем и верхнем конце соответственно) и объем верхнего слоя составляет ~15% от загруженного материала. После удаления р-рителя конц-ия витамина А в верхнем слое достигает 340000—380000 *ед*/*г*, в нижнем — ~20 000 *ед*/*г*. Последний может быть снова подвергнут обогащению. Приведены чертеж и описание применяемой при экстракции технологич. схемы. А. Травин

61879 П. Получение гормонов. Сторк (Production of hormones. Stork Gilbert J) [Research Corp.]. Канадск. пат. 511878, 12.04.55

Ацилируют алкильный эфир 1-окси-6-кето-8-метилгидриндан-4-уксусной к-ты, кетализируют 5-кетогруппу алкиленгликолем, восстанавливают эфирную группу до спиртовой, гидролизуют кеталь в соответствующий оксикетон, этерифицируют β-оксигруппу арилсульфоновой к-той (напр. *n*-толуолсульфокислотой), эфир конденсируют с ацетоуксусным эфиром, гидролизуют продукт конденсации водн. щелочью и получают 2,3,3а,7,8,9,9а,9b-октагидро-3-окси-3а,6-диметил-1-бензинден-5-он-4. О. Магидсон

61880 П. 11,12 β-оксидостероиды (11 : 12β-oxidosteroids) [Giba Ltd]. Австрал. пат. 166322, 05.01.56

Обрабатывают сульфоновые эфиры 11β-ацилокси-12α-окси-стероидов гидролизующими агентами. О. Магидсон

61881 П. Получение 4-бромстероидов. Крсек (Preparation of 4-bromo steroids. Krsek George R.) [Merck & Co., Unc.]. Пат. США 2732385, 24.01.56

Для получения монобромированных в положении 4 стероидов общей ф-лы (**I**), где R′— H, OH, -O; R″— H, OH; R‴— H, —COOR (R — углеводородный остаток, содержащий <9 атомов С), бромируют в присутствии сульфокислоты общей ф-лы: XSO_3H, где X — фенил, нафтил, низший алкил, в присутствии полярного органич. р-рителя, а также слабых оснований (CH_3COONa, $NaHCO_3$). Суспендируют 10 *г* прегнан-21-ол-3,11, 20-трион-21-ацетата и 1 *г* *n*-толуолсульфокислоты (**II**) в 20 *мл* диметилформамида при 22° и при хорошем перемешивании прикапывают в течение 1,5 час. 1 *экв* Br в 10 *мл* диметилформамида. После 5 мин. выдержки прибавляют 1 *мл* H_2O; после наступившей кристаллизации прибавляют постепенно воду до 200 *мл*. Выделяют 87,5% 4-бромпрегнан-21-ол-3,11,20-трионацетата, т. пл. 189—190,5°. Смесь 8,08 *г* прегнан-11 β, 17 α 21-триол-3,20-дион-21-ацетата (**III**) в 160 *мл* CH_3COOH обрабатывают смесью 20 *мл* 1,76 н. Br в CH_3COOH, 1,33 *г* CH_3COONa и 0,2 *г* **I**. После бромирования прибавляют 0,25 *г* CH_3COONa в 180 *мл* H_2O и оставляют на ночь. Выделяют кристаллы 4-бромпрегнан-11β, 17α, 21-триол-3,20-дион-21-ацетата (**IV**). К смеси 50 *г* прегнан-17α, 21-диол-3,11-20-трион-21-ацетата в 1 *л* CH_3COOH, 4,75 *г* **II**, 2,38 *г* $(CH_3CO)_2O$ в 25 *мл* CH_3COOH прибавляют р-р 9,9 *г* CH_3COONa, 6,2 *мл* Br в 250 *мл* CH_3COOH. По окончании бромирования прибавляют 3,2 *г* CH_3COONa в 35 *мл* CH_3COOH и концентрируют в вакууме до 310 *мл*. Выделяют 87,4% 4-бромпрегнан-17α,21-диол-3,11, 20-трион-21-ацетат, $[\alpha]D + 96,7°$. Р-р 50,85 **III** в 400 *мл* CH_3COOH смешивают с 300 *мл* 0,5 н. **II** и прибавляют р-р 6,22 Br в 113*мл* CH_3COOH. Через короткое время прибавляют 11,28 *г* CH_3COONa в 25 *мл* H_2O, разбавляют 1775 *мл* H_2O и выделяют 87,4% **IV**, $[\alpha]D + 95,8°$. **IV** может быть также получен с каталитич. добавкой HBr, но выход не превышает 50%. О. Магидсон

61882 П. Способ разделения и очистки кетостероидов. Веллюз (Verfahren zur Abtrennung und Reinigung von Ketosteroiden. Velluz Léon) [Les Lab. Français de Chimiothérapie]. Пат. ФРГ 937349, 5.01.56

Для указанной обработки кетостероидов (**I**) применяют бензилоилгидразоны (БГ), образующиеся р-цией **I** с гидразидом бензиловой к-ты (**II**) в нейтр. р-рителях (CH_3OH, $(CH_3)_2CHOH$, диоксан, C_6H_6) и в присутствии конденсирующих средств (HCOOH, CH_3COOH, винная к-та). Метод может быть применен для эстрона (**III**), кортизона (**IV**), дезоксикортикостерона (**V**), 17α,21-диоксипрегнан-3,11,20-триона (**VI**) (последних трех в виде эфиров), *цис*-тестостерона (**VII**) и норхолестенолона (**VIII**). Выделение **I** из БГ достигается кислотным расщеплением последних или функциональным вытеснением **I** другими карбонильными соединениями (ацетон, C_6H_5CHO, $CH_3COCOOH$ (**IX**)). Смесь 50 *г* **III**, 50 *г* **II**, 5 *л* CH_3OH и 200 *мл* лед. CH_3COOH нагревают

с обратным холодильником; осадок промывают спиртом; получают БГ **III**, выход 95%, т. пл. 170°, [α] *D* 75° (1%, в диоксане); суспензию 100 *г* БГ в 800 *мл* спирта и 800 *мл* ацетона кипятят, добавляют 160 *мл* HCl (к-ты), охлаждают льдом и прибавляют 1,6 *л* 1 н. HCl; осадок промывают 1 н. HCl и водой; получают **III**, выход колич., т. пл. 262°, [α] *D* + 163° (1%, в диоксане). Аналогичным образом выделяют **III** из его смеси с эквилином (**X**). При кипячении смеси 50 *г* ацетата **IV** (**IVa**), 33 *г* **II** и 1000 *мл* CH_3OH (с 1% CH_3COOH) получают БГ **IVa**; выход 96%, т. пл. 196°, [α] *D* 235—240° (1%, в $CHCl_3$); 50 *г* БГ смешивают с 200 *мл* лед. CH_3COOH, 20 *мл* **IX** и 10 *мл* воды; осадок промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой; получают **IVa**, выход 95%, т. пл. 247°, [α] *D* +177° (1%, в ацетоне). Аналогично из неочищ. **IVa** с т. пл. 230° получают чистый **IVa**. Смесь 29 *г* **VII**, 600 *мл* CH_3OH (с 1% CH_3COOH) и р-ра 27 *г* **II** в 250 *мл* того же р-рителя кипятят 1 час и оставляют на 12 час. при ~ 20°; осадок промывают CH_3OH; получают БГ **VII**; выход 46 *г*, т. пл. 185°; действием **IX** из БГ выделяют 26 *г* **VII**. Аналогично выделяют **VII** из его смеси с *транс*-тестостероном. Кипячением смеси 120 *г* **II**, 100 *г* 21-ацетата **VI** (**VIa**) и 200 *мл* $ClCH_2CH_2Cl$ (**XI**) получают 150 *г* БГ **VIa**, т. пл. 210°, [α] *D* + 101° (1%, в пиридине); из БГ при помощи **IX**, как описано выше, выделяют **VIa**, выход 95%, т. пл. 231°, [α]*D* +82° (1%, в ацетоне). Аналогично очищают **VIa**, содержащий в виде примеси 20% 3α,17α-диокси-21-ацетоксипрегнан-11,20-диона. Полученный из маточного р-ра неочищ. **IVa**, содержащий в качестве примеси **VI**, ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, смолообразный продукт р-ции растворяют при кипячении в 300 *мл* CH_3OH (с 1% CH_3COOH), прибавляют кипящий р-р 26 *г* **III** в 200 *мл* CH_3OH (с 1% CH_3COOH), кипятят и оставляют на 12 час.; получают неочищ. БГ, выход 68,5%. Последний кипятят несколько минут с 200 *мл* **XI**, отделяют нерастворившийся осадок и повторяют с ним эту операцию еще 2 раза (200 и 50 *мл* **XI**). В остатке получают БГ **VIa**, выход 56,5%. Объединенную вытяжку в **XI** упаривают досуха; получают БГ **IVa** (выход 40%), который очищают кристаллизацией из разб. CH_3COOH. Расщеплением обоих БГ получают соответственно **IVa** и **VIa**. Описанным методом получены также БГ: ацетата **V**, т. пл. 143°; **VIII**, т. пл. 255°; бензоата андростанолона, т. пл. 155°; **X**, т. пл. 182°, и эквиленина, т. пл. 170°.

А. Травин

61883 П. Способ получения 7(8), 9(11)-непредельных стероидов. М и ш е р, Х ё й с л е р (Verfahren zur Herstellung von in 7(8), 9(11)-Stellung ungesättigten Steroiden. M i e s c h e r K a r l, H e u s l e r K a r l) [CIBA A.-G.]. Пат. ФРГ 937954, 19.01.56

Способ состоит в том, что 7(8)-непредельные стероиды бромируют избытком Br_2 при ниже —30° или (в присутствии связывающих к-ты соединений) при 0—20° и продукт р-ции дебромируют Zn в CH_3COOH. К р-ру 7(8), 22(23)-эргостадиен-3β-олацетата (**I**) в 60-кратном объеме хлороформа прибавляют за 15 мин. при от —60° до —65° и размешивании 17,1 объемов р-ра Br_2 в хлороформе (с 0,106 вес. ч. Br_2 в 1 объеме), выдерживают при той же т-ре 45 мин., прибавляют при сильном размешивании 2 вес. ч. Zn-пыли, прекращают охлаждение, при 10° прибавляют 10 объемов лед. CH_3COOH, размешивают 10 мин. при 20° и нагревают 30 мин. при 60—70°; после отделения Zn р-р промывают водой, р-ром $NaHCO_3$ и водой; остаток после отгонки хлороформа растворяют в 50 объемах эфира, прибавляют ~20 объемов CH_3OH и отгоняют эфир; получают 7(8), 9(11), 22(23)-эргостатриен-3β-олацетат (**II**), выход 1,5 вес. ч., т. пл. 164—167°, $[\alpha]_D = +18°$ (в $CHCl_3$). В близких условиях из 0,5 вес. ч. 7(8)-андростен-3β, 17β-диолдиацетата **III**) получают 0,39 вес. ч. 7(8), 9(11)-андростадиен-3β, 17β-диолдиацетата (**IV**), т. пл. 127—129° (из CH_3OH или изопропилового эфира), $[\alpha]_D$ 0° (в хлф.). К р-ру 1 вес. ч. **I** в 20-кратном объеме хлороформа прибавляют за 5 мин. при —60° 4,55 объема р-ра Br_2 в хлороформе (с 1,6 вес. ч. Br_2 в 1 объеме), выдерживают при —60° 40 мин., при —50° прибавляют р-р 1 вес. ч. CH_3COOK в 40 объемах лед. CH_3COOH, нагревают до 20°, прибавляют небольшое кол-во Zn-пыли, кипятят 30 мин., прибавляя в течение первых 10 мин. еще 5 вес. ч. Zn-пыли; остаток, выделенный обычной обработкой из хлороформа, растворяют в пентане, фильтруют и упаривают; получают 0,7 вес. ч. **II**. В близких условиях из 1 вес. ч. **III** получают 1,1 вес. ч. 65%-ного **IV**. К смеси 0,5 вес. ч. **III**, 10 объемов хлороформа и 0,5 объема пиридина прибавляют за 10 мин. при 0° и при размешивании 5 объемов р-ра Br_2 в хлороформе (с 0,09 вес. ч. Br_2 в объеме), выдерживают при 0° 30 мин., вносят 1 вес. ч. Zn-пыли и 5 объемов лед. CH_3COOH, дают смеси нагреться до ~20° и кипятят 30 мин.; после обычной обработки получают 0,32 вес. ч. **IV**. В аналогичных условиях из 1 вес. ч. **I** получают 0,7 вес. ч. **II** и из 2 вес. ч. 7(8)-холестен-3β-олацетата-1,2 вес. ч. 7(8), 9(11)-холестадиен-3β-олацетата, т. пл. 110—112°.

А. Травин

61884 П. Способ получения α,β-ненасыщенных нитрилов ряда андростана. Ш м и д т - Т о м е, Д а н н е н б а у м (Verfahren zur Herstellung α, β-ungesättigter Nitrile der Androstanreihe. S c h m i d t - T h o m é J o s e p h, D a n n e n b a u m H a n s) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 9188, 14.03.55

Указанные нитрилы получают отщеплением воды от соответствующих 17-циангидринов по пат. ГДР 3224 (РЖХим, 1955, 10965) обработкой третичными аминами и $POCl_3$ при >150°. В качестве аминов могут быть: пиридин, хинолин, лутидин, коллидин, диметиланилин и др. или их смеси. Нагревают 1,5 часа при 150° 400 *мг* дегидроандростеронацетатоксинитрила (Δ^5-3-ацетокси-17-циан-17-оксиандростен) (**I**) в виде смеси двух 17-изомеров, образующихся при его получении, с 10 *мл* пиридина и 0,15 *мл* $POCl_3$, затем выливают на смесь льда с 40 *мл* конц. HCl (к-ты), отделяют осадок, растворяют в ацетоне, фильтруют и осаждают водой. Получают 300 *мг* (79%) $\Delta^{5,16}$-17-циан-3-ацетоксиандростадиена (**II**), т. пл. 206°. 2,4 *г* **I** кипятят 1,5 часа в смеси 40 *мл* хинолина, 20 *мл* пиридина и 0,9 *мл* $POCl_3$ при 160°. Выход 1,72 *г* **II**.

О. Магидсон

61885 П. Способ получения $\Delta^{7,9(11)}$-$\Delta^{5,7,9(11)}$-аллоспиростадиен-, а также аллоспиростатриен-3β-олов. Р о з е н к р а н ц, Р о м о, Д ь е р а с с и (Verfahren zur Herstellung von 7,9(11)-und 5,7,9(11)-Allospirostadien-bzw.-Allospirostatrien-3β-olen. R o s e n k r a n z G e o r g e, R o m o J e s u s, D j e r a s s i C a r l). Пат. ФРГ 921694, 23.12.54 (Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7040 (нем.)]

Указанные соединения получают избирательным гидрированием $\Delta^{5,7,9(11)}$-аллоспиростадиен-3β-олов (**I**) в присутствии PtO-катализатора и дегидрированием образовавшихся Δ^7-аллоспиростен-3β-олов или обработкой **I** ацетатом ртути. Ацетат $\Delta^{5,7,9(11)}$-22-изоспиростадиен-3β-ола в этилацетате с PtO и H_2 дает ацетат Δ^7-22-изоаллоспиростен-3β-ола (**I'**), т. пл. 220—223°. $[\alpha]^{20}D$ —66,5° (хлф.); свободный алкоголь, т. пл. 189—192°; $[\alpha]^{20}D$ —76°; бензоат, т. пл. 221—223°; из **II** с ацетатом ртути в CH_4COOH получают ацетат $\Delta^{7(8),9(11)}$-22-изоаллоспиростадиен-3β-ола, т. пл. 205—206°; $[\alpha]^{20}D$ —21°; $\lambda_{макс}$ 234 *мμ* ($\lg E = 4{,}17$) и 242 *мμ*; свободный алкоголь, т. пл. 177—179°; $[\alpha]^{20}D$ —35,8°; бензоат, т. пл. 206—207°; $[\alpha]^{20}D$ —24,6°. Ацетат $\Delta^{5(6),7(8),9(11)}$-22-изоспиростатриен-3β-ола, т. пл. 176—178°, $[\alpha]^{20}D$ +168,3°, $\lambda_{макс}$ 310 *мμ* и свободный алкоголь, т. пл. 187—190°, бензоат,

т. пл. 197—198°. Промежуточные продукты для синтеза стероидных гормонов. О. Магидсон

61886 П. Способ получения прегнанов. Розенкранц, Дьерасси (Verfahren zur Herstellung von Pregnanen. Rosenkranz George, Djerassi Carl). Пат. ФРГ 919646, 2.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7041 (нем.)]

Бромируют 12-кетоспиростан двумя или более молями Br_2, полученное соединение превращают при помощи сильного основания в соответствующее 11-кето-12-окси-23-бромпроизводное, дебромируют, нагревают с $(CH_3CO)_2O$ (I) при ~200° и полученный 11-окси-20(22)-фуростен окисляют O_3 или CrO_3 в присутствии смешивающегося с водой органич. р-рителя в 16-прегнен; последний гидрируют каталитически в соответствующий прегнан. Ацетат 22-азоаллоспиростан-3β-олона-12 (гекогенинацетат), т. пл. 244—246°, $[\alpha]^{20}D$ —2°, действием Br_2 в HBr в присутствии CH_3COOH превращают в ацетат 11,23-дибром-22-изоаллоспиростан-3β-олона-12, т. пл. 140—155° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ —12 до —21°; из последнего кипячением с р-ром KOH в CH_3OH и последующим дебромированием цинком в CH_3COOH получают 22-изоаллоспиростан-3β, 12-диолон-11 (II), т. пл. 213—215° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —13°. Нагреванием с I и последующим омылением II превращают в 20(22)-аллофуростен-3β, 12,26-триолон-11 (III), т. пл. 188—191° $[\alpha]^{20}D$ +71° ($CHCl_3$) $[\alpha]^{20}D$ +68,3° (диоксан) и далее (с I и пиридином) в триацетат 20(22)-аллофуростен-3β, 12β, 26-триолона-11. Последний окисляют CrO_3 в CH_3COOH в диацетат 16-аллопрегнен-3β, 12β-диолдиона-11,20, т. пл. 214—216°, который каталитич. гидрированием над Pd/C превращают в диацетат аллопрегнан-3β, 12β-диолдиона-11,20. А. Травин

61887 П. Способ получения 3-ацетокси-Δ[16]-аллопрегненона-20. Кун, Лёв (Verfahren zur Herstellung von 3-Acetoxy-Δ[16]-allopregnen-20-on. Kuhn Richard, Löw Irmentraut) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 939386, 23.02.56

3-Ацетокси- Δ[16]-аллопрегненон-20 (I) получают из диацетилтоматидина (II) при нагревании его с CH_3COOH или облучении светом с превращением в диацетилпсевдотоматидин (III); последний окисляют CrO_3 или H_2O_2 с V_2O_5. Р-р 3 вес. ч. II в 100 объемах лед. CH_3COOH. кипятят 5 час. или облучают 6 час. 300-*в* лампой или прямым солнечным светом; остаток после упаривания р-ра в вакууме извлекают эфиром, промывают разб. р-ром NaOH и водой, высушивают и после упаривания растворяют в C_6H_6 и хроматографируют на Al_2O_3; после вымывания хроматограммы смесью C_6H_6 и CH_3OH (9 : 1 по объему) получают III; выход 90%, т. кип. 270—280°/0,001 *мм*, т. пл. 90—92°. К 100 вес. ч. лед. CH_3COOH, нагретой до 60—70°, одновременно прибавляют за 10 мин. при размешивании р-ры 2 вес. ч. III в 100 вес. ч. 96%-ной CH_3COOH и 0,8 вес. ч. CrO_3 в 100 вес. ч. 96%-ной CH_3COOH, размешивают 1 час при 60—70°, разбавляют водой, извлекают эфиром, вытяжку промывают разб. р-ром NaOH и водой, высушивают и упаривают; р-р остатка в C_6H_6 хроматографируют на Al_2O_3; после вымывания хроматограммы C_6H_6 и смесью C_6H_6 и эфира (3 : 1 по объему) получают I; выход 83%, т. пл. 162—163° (после возгонки при 150—160°/0,001 *мм*). К р-ру 2,2 вес. ч. III в 150 объемах *трет*-бутанола (IV) прибавляют 0,1 вес. ч. свежеосажденного воздушно-сухого V_2O_5, 25 вес. ч. Na_2SO_4 и 50 объемов р-ра H_2O_2 в IV (с 0,051 вес. ч. H_2O_2 в 1 объеме), повторяют прибавление р-ра H_2O_2 еще 2 раза (с интервалами 12 час.), через 30 час. от начала р-ции разбавляют эфиром, фильтруют и фильтрат упаривают в вакууме; остаток хроматографируют на Al_2O_3, как указано выше, и получают I. В качестве окислителей применяются также $KMnO_4$ и OsO_4. А. Травин

61888 П. Способ получения 4-галоидо-21-ацилокси-17-оксипрегнан-3, 11,20-трионов. Ханз, Левин (Verfahren zur Herstellung von 4-Halogen-21-acyloxy-17-oxypregnan-3,11,20-trionen. Hanze Arthur Raymond, Levin Robert Harold) [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 938729, 9.02.56

4-Галоидо-21-ацилокси-17-оксипрегнан - 3,11,20-трионы (I) получают действием N-бромацетамида (II), N-бром-(III) и N-хлор-(IV)-сукцинимида, 3-бром-(V) и 1,3-дибром-(VI) 5,5-диметилгидантоина на 21-ацилокси-3,17-диоксипрегнан-11,20-дионы (VII), где ацильный остаток содержит 1—8 атомов С. Р-цию одновременного окисления и галоидирования осуществляют в среде инертного органич. р-рителя (*трет*-бутанола (VIII), содержащего до 18% воды), при т-ре < 50°, применяя ⩾ 2 молей II—V и 1 моля VI на 1 моль VII. К р-ру 2,46 *ммоля* 21-ацетокси-3α, 17α-диоксипрегнан-11,20-диона (IX), синтезированного из 3,17-диоксипрегнан-11,20-диона (см. Sarett, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1454), в 48 *мл* VIII прибавляют 1,5 *мл* воды и 5,04 *ммоля* II и оставляют на 2,5 дня при ~20°; получают 17α-изомер I (галоид-Br) (Ia), выход 85—90% (при использовании маточного р-ра), т. разл. 203—204°, $[\alpha]_D$ + 109° (хлф). Аналогично Ia может быть получен также из 3β-изомера IX (X), синтезированного следующим образом: прегнан-3,11,20-трион восстанавливают со скелетным Ni в 3β оксипрегнан-11,20-дион, последний действием $(CH_3CO)_2O$ в присутствии n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ превращают в 3β, 20-диацетокси-17(20)-прегненон-11 (XI); при окислении XI надуксусной к-той и омылении продукта р-ции щелочью получают 3β, 17α-диоксипрегнан-11,20-дион (XII); при обработке XII Br_2 в хлороформе при ~20° получают 21-бром-XII, который с CH_3COOK в кипящем ацетоне превращают в X. К р-ру 4,92 *ммоля* IX в 96 *мл* VIII и 3 *мл* воды прибавляют 12,3 *ммоля* IV и оставляют на 1,5 дня при ~20°; получают 17α-изомер I (галоид-Cl), выход 52,1%, т. пл. 239—243°, $[\alpha]^{24}D$ + 100° (ацетон). К р-ру 1,845 ммоля IX в 48 *мл* VIII и 1,5 *мл* воды прибавляют 5,73 *ммоля* V и оставляют на 7 дней при ~20%; получают Ia, выход 83,2% (при использовании маточного р-ра). А. Травин

61889 П. Способ получения модифицированных кристаллов прокаин-пенициллина (новоциллина). Самнер, Гренфелл (Preparation containing modified procaine penicillin crystals and process for preparing such crystals. Sumner Oscar R., Grenfell Thomas C.) [Chas. Pfizer. and Co., Inc.] Пат. США 2725336, 29.11.55

Для того, чтобы кристаллы прокаин-пенициллина были бы однородны по размерам и возможно медленнее рассасывались в организме, предлагается осаждать их в присутствии растительных камедей и других аналогичных в-в, которые регулируют скорость образования кристаллов. При помощи таких кристаллов после однократной инъекции нужная конц-ия пенициллина в крови поддерживается в течение 2—4 дней. В качестве регуляторов кристаллизации указаны: пектин, трагакант, гуммиарабик, агар, карбоксиметилцеллюлоза и др. В р-ре 1 *г* пектина в 50 *мл* воды растворяют 30 *г* кристаллич. К-пенициллина. При механич. перемешивании к этому р-ру приливают р-р 27,2 *г* новокаина в 50 *мл* воды. После 15 мин. перемешивания отделяют кристаллы, промывают водою и сушат в вакууме. О. Магидсон

61890 П. Разделение ненейтральных электролитов (при получении пенициллина). Пьеротти, Френч, Саудерс (Separation of non-neutral electrolytes. Pierotti Gino J., French Frederic A., Souders Mott) [Shell Development Co.]. Канадск. пат. 511883, 12.04.55

Предложен способ разделения органич. электролитов (смеси органич. к-т, смеси пенициллина и сопутствую-

щих ему соединений кислого характера или смеси органич. оснований), имеющих различные константы диссоциации и способных при растворении в воде (или другом ионизирующем, смешивающемся с водой, полярном р-рителе) в одинаковом направлении обменивать свои протоны. Р-р смеси в ионизирующем р-рителе вносят в экстракционную зону и приводят в контакт с противотоком органич. р-рителя, способного частично смешиваться с водой и растворять разделяемые электролиты в неионизированной форме. В экстракционную зону вводят также (в нескольких точках, расположенных между входом разделяемой смеси и выходом водн. фазы) неорганич. электролит (к-ту или основание, в зависимости от характера разделяемых в-в), обладающий константой диссоциации более высокой, чем разделяемые электролиты, и коэф. распределения между водой и органич. р-рителем меньшим, чем 1. А. Травин

61891 П. Получение сложных эфиров ацидомицина. **М и я к э** (アシドマイシンエステルの製造法. 三宅彰) [武田薬品工業株式會社 Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1377, 28.02.55

Эфиры нового антибиотика, имеющего карбоксильную группу ацидомицина (I), получают р-цией алифатич. и алкилароматич. спирта с I в присутствии ускорителей (H_2SO_4, HCl, бензолсульфокислоты, смолы, имеющие остатки сульфокислот). I растворяют в CH_3OH (1 : 10—15), сушат и пропускают газообразный HCl до насыщения, удаляют при низкой т-ре в вакууме HCl и избыток р-рителя. Остаток перекристаллизовывают из разбавл.. метанола и получают бесцветные игольчатые кристаллы метилового эфира I, т. пл. 54,5—55,5°. Подобным же образом получают этиловый эфир, т. пл. 49°. 1 ч. I, 30 *мл* CH_3OH, 1 ч. смолы (напр., амберлит IRC 120) нагревают на водн. бане и дефлегмируют 3—4 час. отделяют от смолы, удаляют в вакууме р-ритель и получают метиловый эфир I. Подобным же образом получают изопропиловый эфир I (т. пл. 52—53°), бензиловый эфир I (т. пл. 17—20°), циклогексиловый эфир I. В. Гужавин

61892 П. Получение 1-фенил-2-амино-1,3-диоксипропана и его производных. К е р е с т ь, В о л ь ф (Preparation of l-phenyl-2-amino-1:3-dihydroxypropane and its derivatives. K e r e s z t y, W o l f) [Chinoin Gyogyszer es Vegyeszeti Termekek Gyara R. T.]. Англ. пат. 735665, 24.08.55

Соединения общей ф-лы $XC_6H_4CH(OY)CH(Z)CH_2OX'$ (X — H или NO_2, X' и Y — алкил, арилалкил, циклоалкил или арил, Z — галоид) вводят в р-цию с NH_3, причем галоид замещается на аминогруппу; далее проводят кислотный гидролиз диэфира аминодиола. Если X = H, то NO_2-группа вводится в пара-положения нитрованием диэфира аминодиола, с защитой аминогруппы в случае необходимости ацилированием или превращением в шиффово основание. Разделение на оптически активные изомеры также может быть осуществлено перед гидролизом диэфира аминодиола. Напр., растворяют NH_3 в охлажденном спирт. р-ре *трео*-1-фенил-2-бром-1,3-диметоксипропана (I) и нагревают смесь под давлением со следами KJ, причем образуется 1-фенил-2-амино-1,3-диметоксипропан (II), который при нагревании с водн. HBr дает *d*, *l-трео*-1-фенил-2-амино-1,3-диоксипропан. *Трео*-1-фенил-2-хлор-1,3-диметоксипропан реагирует аналогично I. II ацетилируется $(CH_3CO)_2O$ и продукт нитруется конц. р-ром HNO_3 в $(CH_3CO)_2O$, после чего действием разб. HCl отщепляется CH_3CO-группа (на этой стадии разделение на оптич. изомеры может быть осуществлено действием винной или дибензоилвинной к-т) и CH_3O-группы действием HBr и образующийся *d,l-трео*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-1,3-диоксипропан очищается образованием хлоргидрата или бензоата и идентифицируется в виде 2,3-*бис-n*-нитробензоильного производного. Исходные галоидпропандиоловые эфиры получают обработкой соответствующих коричного или нитрокоричного эфиров спиртом и галоидом (Cl_2 или Br_2) в присутствии агентов, связывающих к-ты (напр. PbO). В. Смит

61893 П. Способ получения водных растворов лекарственных средств. Э р х а р т, К р о с (Verfahren zur Herstellung wäßriger Arzneimittel-Lösungen. E h r h a r t G u s t a v, K r o h s W a l t e r) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 937373, 5.01.56

Растворимость пирамидона (I) в воде сильно возрастает от прибавления 1-фенил-2,3,4-триметилпиразолона-5 (II), который обладает еще более сильным жаропонижающим, болеутоляющим и противовоспалительным действием, чем I. Так, 15 ч. I и 15 ч. II доводят при 20° водой до общего объема — 100 объемн. ч. Получают устойчивый р-р. Или 25 ч. II и 20 ч. I при легком нагревании доводят до 110 объемн. частей. Получают устойчивые растворы. О. Магидсон

61894 П. Способ получения водных растворов *n*-аминобензолсульфамида и его производных. У р з у м (Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen des *p*-Aminobenzolsulfonamids bzw. von Abkömmlingen desselben. U r s u m W e r n e r) [Vial & Uhlmann, Apoth F. Rath]. Пат. ФРГ 900380, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 37, 8684 (нем.)]

Сульфамиды и их производные переводят в водн. р-ры, используя в качестве в-в, способствующих растворению, амиды низших жирных к-т (формамид, ацетамид и т. п.), при этом одновременно могут быть применены гидротропные в-ва: пиразолоновые производные, салицилат Na, трихлоризобутанол, гексаметилентетрамин и т. п. Приведены примеры. О. Магидсон

61895 П. Чистоопоражнивающиеся сосуды для водных лекарственных препаратов. Р о з е н б л у м (Drain-clear containers for aqueous-vehicle liquid pharmaceutical preparations. R o s e n b l u m H a r o l d) [Premo Pharmaceutical Laboratories, Inc.]. Канадск. пат. 513326, 31.05.55

Для водн. фрамацевтич. препаратов предложен прозрачный сосуд, внутренняя поверхность которого покрыта тонкой прозрачной пленкой силикона и силиконового пеногасителя. При выливании препарата (с небольшим кол-вом поверхностноактивного в-ва) из сосуда стенки его быстро становятся чистыми (не смоченными водн. р-ром препарата). А. Травин

61896 П. Очистка 8-азагуанидина для инъекций. Т э с и м а (注射用 8-アザグアニンの精製法. 手嶋格). Японск. пат. 2779, 25.04.55

8-азагуанидин (I) растворяют в р-ре едкой щелочи или аммиачной воде и обрабатывают небольшим кол-вом Zn-порошка (II) или Na_2SO_3. 100 *г* I растворяют при нагревании в 4—5 *л* 1 н. р-ра NaOH. В бурый р-р вводят II (0,5—2 *г*), смешивают и обесцвечивают р-р, отфильтровывают Zn, добавляют CH_3COOH или неорганич. к-ты до pH 5—6 и получают бесцветные кристаллы. В р-ции NaOH можно заменить р-ром KOH или аммиачной водой, а II сульфитом натрия (1—5 *г*). Полученные кристаллы можно совершенно обесцветить путем двухкратной перекристаллизации с помощью активированного угля. При введении человеку 160—300 *мг* I ежедневно в течение 10 дней и более не наблюдается каких-либо вредных последствий. В. Гужавин

61897 П. Способ получения кристаллических цитратов бетаина. Б о ф у р, Б о ф у р, Б ю з а, Д ю ф у р (Procédé de préparation de citrates de bétaïne cristallisés. B e a u f o u r H., B e a u f o u r A., B u z a s A., D u f o u r C.). Франц. пат. 1094362, 20.05.55 [Prod. Pharmac., 1955, **10**, № 11, 705 (франц.)]

Один из способов состоит в взаимодействии гидрата бетаина (I) и лимонной к-ты в среде р-рителя, в котором

растворимо по меньшей мере одно из реагирующих в-в, причем цитраты I могут быть растворимы и не растворимы в нем. По другому способу в р-цию вводят соль I и неорганич. или органич. к-ты (напр., хлоргидрат, бромгидрат, сульфат или фосфат I) и соль лимонной к-ты и минер. или органич. основания, причем к-ту и основание выбирают из расчета на образование одной или нескольких солей, не растворимых в среде, в которой проводят р-цию, в то время как цитрат I растворим в этой среде, или выбирают среду, в которой нерастворим цитрат I и растворима соль основания и радикала, присоединяемого I в процессе р-ции. Ю. Вендельштейн

61898 П. Физиологически ценные ксерогели и смеси их содержащие. Зейферт (Physiologically valuable xerogels and mixtures containing them. Seifert Ernst) [Ernst Seifert, Heinz Lohmann]. Пат. США 2731340, 17.01.56

Ксерогели (I) получают прибавлением к водн. р-ру силиката щел. металла соли Ca или Mg, и Mn, Cu или Zn; при этом осаждается гидрогель соответствующих смешанных силикатов, который промывают и сушат. Помимо вышеупомянутых солей прибавляют еще силикат, содержащий окись Al. Для получения I к водн. р-ру содержащему 60% р-ра силиката K (10,7% K_2O, 24% SiO_2) и 40% р-ра силиката Na (11,9% NaO_2 и 31% SiO_2) прибавляют ~ 7 ч. по весу $MgCO_3$, ~3 ч. $KMnO_4$, ~7 ч. $MgSO_4$ и ~3 ч. $MgCl_2$. I, обладающий свойствами сильного ростового в-ва, получают, прибавляя к 600 ч. р-ра силиката K (10,7% K_2O, 24% SiO_2), 400 ч. р-ра силиката Na (11,9% Na_2O, 31% SiO_2) и 70 ч. $MgCO_3$ (40% MgO), р-р 30 ч. $KMnO_4$ в 4 *л* воды и тщательно перемешивая. Затем при размешивании смесь обрабатывают р-ром 70 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 30 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в 200 *мл* воды. Образуется гидрогель, который сушат на воздухе при 50°. Композиция I, готовая для применения, имеет состав: 12% K_2O, 8,5% MgO, 3,1 % MnO_2, 50% SiO_2. Л. Михельсон

61899 П. Стерилизация материалов. Эберл, Стонхилл, Маши (Sterilization of materials. Eberl James J., Stonehill Albert A., Masci Joseph N.) [Johnson and Johnson]. Канадск. пат. 516126, 30.08.55

Патентуется метод стерилизации водн. дисперсии растительной камеди, содержащей ⩾3% воды. Доводят pH среды до 4,0—6,0 (в частности от 4,5 до 5,5), прибавляют от 0,5% до 3% (по весу) эпоксисоединения из ряда окиси этилена и пропилена и выдерживают смесь в запаянном сосуде. Продолжительность и т-ра выдержки должны быть достаточными для полного гидролиза эпоксисоединения в соответствующий гликоль; вместе с тем смесь не должна нагреваться выше т-ры, при которой наступает разрушение камеди. А. Травин

61900 П. Носоглоточный антисептик. Трембл, Труп (Nasal antiseptic. Tremble George E., Throop Howard F.) [Frank W. Horner Ltd]. Канадск. пат. 518778, 22.11.55

Антисептический состав, содержит сульфамидный препарат (напр. сульфатиазол), мочевину и сосудосуживающее средство (хлоргидрат эфедрина) в подходящем р-рителе. М. Колосова

61901 П. Препарат для лечения язв. Томпсон (Preparation for the treatment of ulcers. Thompson Marvin R.) Канадск. пат. 518682, 22.11.55

Указанный препарат содержит смесь лактатов Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu и Co в пропорции, соответствующей систематич. соотношению катионов, и гель $Al(OH)_3$, снижающий кислотность и способствующий заживлению язвы. М. Колосова

61902 П. Усовершенствования в приготовлении лекарственных препаратов (Perfectionnements apportés aux procédés de préparation de produits thérapeutiques) [Chas Pfizer & Co., Inc.]. Франц. пат. 1056065, 24.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4889 (нем.)]

В лекарственные препараты вводят террамицин (I). Так, эликсир, напр., содержит (в %): спирта 10—30, лимонной к-ты 1—4, сахарозы 20—50, сахарина 0,001—0,01, хлоргидрата I 1—15, воду и вкусовые в-ва; мазь (в %): белого вазелина 90, белого воска 5, безводн. ланолина 5 и I 3. О. Магидсон

61903 П. Антикоагулирующий препарат. Уэйденхеймер, Карстенсен (Anticoagulant composition. Weidenheimer Joseph F., Carstensen Jens T.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 510308, 22.02.55

Препарат состоит из водн. р-ра 10—30% гепарина или его Na-соли и 2,5-4% целлюлозо-гликолята Na. Состав имеет при 20° вязкость 8—15 *сст*. О. Магидсон

61904 П. Ветеринарная мазь (Veterinary salve) [Drug Houses of Aust Ltd]. Австрал. пат. 164282, 4.08.55

Композиция для указанных целей состоит из основы для мазей, содержащей в небольшом кол-ве 2,2'-тио-*бис*-(4,6-дихлорфенол). О. Магидсон

61905 П. Термопластичный материал для зубных пломб. Рионде (Produit thermo-plastique pour odonto-stomatologie. Riondet J.). Франц. пат. 1043355, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4644 (франц.)]

Материал состоит (в %) из 3,5 канделильского воска, 1,5 пчелиного воска, 1 «Гликофена N.B.», 1 тимола, 0,5 лавандового масла; остальное — окись Ti. Материал пластичен при ~ 40° и применим для временных пломб. Я. Кантор

См. также: Органич. лекарств. в-ва 60482, 60526, 60530, 60533, 60541, 60546, 60548, 60568—60571, 60580, 60585—60587, 60590, 60596, 60597, 60653, 60654, 60697, 60698; 20040Бх, 20050Бх, 20658Бх, 20722Бх, 20736—20739Бх, 20765Бх, 20774Бх, 20775Бх, 20783Бх, 20801Бх, 20804Бх, 20807Бх. Алкалоиды 60436; 20182Бх, 20771Бх, 20837Бх. Глюкозиды 60715; 20768Бх. Витамины 60706—60709; 19844Бх, 19845Бх, 19863Бх, 19869Бх, 20021Бх, 20026Бх, 20027Бх, 20180Бх, 20191Бх, 20445Бх, 20714Бх, 20716Бх. Гормоны 60672, 60685; 119844Бх, 20218Бх, 20219Бх, 20523Бх, 20524Бх, 20525Бх. Антибиотики 20052Бх, 20053Бх, 20065Бх, 20067Бх, 20073Бх. Переработка природных продуктов: антибактериальное эфирное масло 20220. Методы анализа 60891, 60894, 60905, 60906, 60910, 60911, 60919, 60921—60923, 60925, 60926—60929, 60932, 60934—60936; 19670Бх—19672Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

61906. Международная конференция по научной фотографии. Кёльн, 24—27 сентября 1956. Броз (Internacionalna konferencija za znanstvenu fotografiju. Köln, 24.—27. rujna 1956. Broz Ivo), Kemija u industriji, 1956, **5**, № 12, F-59—F-60 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Краткое изложение материалов. Доклады были посвящены следующим проблемам: фотографич. чувствительности, обработке фотографич. слоев, свойствам фотографич. материалов, фотографич. оптике и цветной фотографии. К. Мархилевич

61907. Синтез трехъядерных цианиновых красителей; ч. 5. Разложение оксацианинов. Хисики (Syntheses of the trinuclear cyanine dyes, (V). Decomposition of oxocyanine. Hishiki Yasushi), J. Scient. Res. Inst., 1954, **48**, июнь, 130—142 (англ.)

Изучено взаимодействие со щелочами метилата (**Iа**) и этилата (**IIа**) оксанеоцианинов, которые получались конденсацией оксакарбоцианинов с йодалкилатами 2-метилбензоксазола и ортотиомуравьиноэтиловым эфиром в уксусном ангидриде. **Iа** — т. пл. 273°, $\lambda_{макс}$ 555 *мμ*; **IIа** — т. пл. 232°, $\lambda_{макс}$ 545 *мμ*. Дийодиды под действием слабых оснований, напр. $(C_2H_5)_3N$, в спирт. р-ре

[R'CH=CHC(R')=CHCH=C(–O–C₆H₄–N(R)–)] X, X', где R' = –C(–O–C₆H₄–N⁺(R)–)

I, II

I R = CH_3, II R = C_2H_5; Iа, IIа X и X' = I, Iб, IIб X = I, X' = OH, Iв, IIв X и X' = OH

превращаются в йодид-гидроокиси; **Iб** — зеленые кристаллы, т. пл. 193°, $\lambda_{макс}$ 603 *мμ*; **IIб** — зеленые кристаллы, т. пл. 184°, $\lambda_{макс}$ 603 *мμ*. Эта р-ция обратима. Под действием NH_4OH в водн. р-ре при нагревании образуются дигидроокиси красителей: **Iв** — красные кристаллы, т. пл. 201°, $\lambda_{макс}$ 575 *мμ*; **IIв** — красный кристаллич. порошок, т. пл. 184—189°, $\lambda_{макс}$ 575 *мμ*. Эта р-ция необратима. Предположено, что OH-группы в молекуле не имеют ионных свойств. При обработке **Iб** NH_4OH в CH_3OH выделены бесцветная гидроокись (**Iг**), т. пл. 191,5°, $\lambda_{макс}$ 283 *мμ* и 244 *мμ* в абс. спирте, и краситель неизвестного строения с $\lambda_{макс}$ 496 *мμ*. Йодиды метилата (**III**) и этилата (**IV**) оксакарбоцианинов превращаются под действием щелочи в гидроокиси (**IIIа** и **IVа**), ранее рассматриваемые как алкокиси красителей; **IIIа** — желтые кристаллы (из CH_3OH), т. пл. 193°, $\lambda_{макс}$ 383 *мμ*; **IVа** — бесцветные кристаллы, т. пл. 129°; 3,3',3"-триэтилоксанеоцианинперйодид, $C_{32}H_{31}O_3N_3J_{5,5}$, образуется вместе с дийодидом (**IIэ**); красные иглы с золотистым отливом, т. пл. 206°, т. разл. 210°. Йодиды гидроокиси и дигидроокиси оксанеоцианинов сенсибилизируют йодбромосеребряные эмульсии, а гидроокиси оксакарбоцианинов — хлоросеребряные эмульсии. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 49343. А. Евдокимов

61908. Фотографические сенсибилизаторы класса трехъядерных цианинов. IV. Ван-Дормал (Sensibilisateurs photographiques de la classe des cyanines trinucleaires. IV. Van Dormael). Ind. chim. belge, 1953, **18**, № 12, 1297—1302 (франц.; рез. англ., гол., нем.)

Исследованы спектры поглощения родацианинов (**I**) и полимероцианинов (**II**). Замена в **I** R — H на CH_3 или OCH_3 приводит к такому же гипсохромному смещению $\lambda_{макс}$, как в соответствующих симметричных карбоцианинах. В случае **II** и соответствующих родацианиновых диметинмероцианинов производных бензотиазола с аналогичными заместителями у α-атома C полиметиновой цепи замена R — H или CH_3 на OC_2H_5 приводит к небольшому гипсохромному смещению $\lambda_{макс}$. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 45975.

Н. Спасокукоцкий

61909. К вопросу изучения фотографических свойств бессеребряных светочувствительных растворов. Дмитриев И. Л., Науч. зап. Львовск. торгово-экон. ин-т, 1956, вып. 2, 137—145

Предложен метод оценки светочувствительности и других свойств бессеребряных слоев в-в. На слои, изготовленные из таких в-в, светом ртутно-кварцевой лампы высокого давления печатают тест-объект с тремя колонками цифр (от 1 до 32 в каждой), совмещенный с непрерывным оптич. клином. Экспонированный слой выдерживают в темноте при определенной относительной влажности воздуха и затем запыляют красной керамич. краской до получения максимально четкого изображения шкалы. Значение наибольшей видимой цифры принимают за показатель светочувствительности данного слоя. Приведены результаты испытаний слоев декстрина и сахара с различными кол-вами $K_2Cr_2O_7$. С. Бонгард

61910. Некоторые вопросы стабилизации технологических режимов обработки цветной многослойной пленки. Халамейзер М. Б., Левитан С. А., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, **2**, № 1, 35—48

Описываются методика и результаты исследования способа 2-позиционного регулирования т-ры цветного проявителя. Установлено, что этот способ не обеспечивает нужной точности и может быть рекомендован лишь для обработки черно-белой пленки. Дано описание системы изодромного регулирования, которая, как показали опыты, может быть с успехом применена в обработке цветной пленки. Описана система непрерывного дистанционного измерения pH цветного проявителя на принципе потенциометрич. метода. На основании результатов теоретич. и эксперим. работы были изготовлены технологич. установки для изодромного регулирования т-ры цветного проявителя и автоматич. контроля pH, использование которых в течение 2 лет дало положительные результаты. К. Мархилевич

61911. Обработка фотографических материалов агфаколор и лабораторное оборудование. Дитман (Agfacolor-Verarbeitung und Laboreinrichtung. Dittmann Artur), Polygraph, 1956, № 16, R29—R32 (нем.)

Практические рекомендации по обработке негативной пленки и позитивных фотографич. материалов агфаколор и по оборудованию лаборатории. С. Бонгард

61912. Современное состояние ксерографии. Дессауэр, Мотт, Богдонов (Die Xerographie von heute. Dessauer J. H., Mott G. R., Bogdonoff H.), Schweiz. Photo-Rundschau, 1957, **22**, № 3, 50—52, 52—55 (нем.; рез. франц.)

61913. Ксерография. Олифант (Xerography. Oliphant W. D.), Research, 1956, **9**, № 11, 436—442 (англ.)

Описаны способы получения аморфных пленок Se, а также техника экспонирования и проявления ксерографич. пластинок. Приведены примеры применения ксерографии в медицине. В. Лыгин

61914. Д. V.-процесс. Маккензи (The D. V. Process. Mackenzie F. W.), Process, 1956, **63**, № 751, 261—262 (англ.)

Описан способ изготовления цветоделенных изображений для многоцветной полиграфич. печати с применением спец. фотобумаги, выпускаемой парижской фирмой Гийемино. С. Бонгард

61915 К. Проявление фотографических бумаг. Глафкидес (Le développement des papiers photographiques. Glafkides Pierre. Paris, Publ. Photo-Cinema». 1956, 72 p., ill., 270 fr.) (франц.)

61916 П. Усовершенствование фотографических эмульсий (Perfectionnements aux émulsions photographiques) [Cie Gle de Telegraphie-sans Fil]. Франц. пат. 1076212, 25.10.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 3, 484 (франц.)]

Светочувствительность и разрешающую способность фотографич. эмульсий повышают введением в нее в той или иной стадии изготовления и тем или иным способом (фракционная перегонка, водн. р-р, испарение в вакууме) в определенной конц-ии в-ва донора, роль которого состоит в том, что, с одной стороны, он доставляет электроны для облегчения электронной проводимости, а с другой стороны, препятствует миграции дырок в неосвещенной зоне. Донор представляет собой 2-валентный металл или соль металла (Ca, Mg или, лучше, Hg). К. Мархилевич

61917 П. Суперсенсибилизированные галоидосеребряные эмульсии. Карролл (Supersensibilisierte photographische Halogensilberemulsionen. Carroll Burt Haring) [Eastman Kodak Co.]. Пат. ФРГ 926586, 21.04.55

Патентуется повышение сенсибилизирующего действия (для суперсенсибилизации фотографич. эмульсий) 8,10-арилоксизамещенных 3,3-диметилтиакарбоцианинов (ТКЦ) ф-лы $[CH_3-(Z)N-C=C(OR)-CH=C(OR')-C=N(Z')-CH_3]^+X^-$, полимероцианинами (ПМ) ф-лы $R_2-(Z'')N-(CH=CH)_{m-1}-C=(L-L)_{n-1}=(S)C-CO-N(R''')-C=(S)C-CO-N(R'''')C=S$, в которых R и R_1 — арильная группа; R″, R_3 и R_4 — алкил; L — метиновая или замещ. метиновая группа; Z, Z′ и Z″ — неметаллич. атомы для построения остатка бензтиазола, а в случае ПМ также α- или β-нафтотиазола, бензоксазола или хинолина; m и n = 1 или 2; X — анион. Суперсенсибилизация наблюдается также и в эмульсиях с глубинным скрытым изображением. ТКЦ применяют в кол-ве 0,02—0,2 *г/моль*, а ПМ — 0,001 — 0,05 *г/моль* галоидного серебра при соотношении ПМ : ТКЦ от 1 : 100 до 1 : 2. К смеси 1 моля KOH и 1 моля $CH_3OCH_2CH_2NH_2$ в 300 *мл* воды прибавляют в течение 30 мин. 1 моль CS_2, нагревают на паровой бане 2 часа, прибавляют 1 моль $ClCH_2COONa$ в 100 *мл* воды, перемешивают 1 час и оставляют на 12 час.; нейтрализуют разб. H_2SO_4, через 2 часа отделяют масло, р-р экстрагируют бензолом, экстракт соединяют с маслом, промывают водой и дистиллируют, получая 3-β-метоксиэтилроданин (**I**); т. кип. 155—160°, выход 82%. Нагреванием 1 моля (279 *г*) метил-*n*-толусульфоната 3-этил-4,5-бензо-2-тиопропионилметиленбензтиазолина с 1 молем **I** в безводн. спирте в течение 30 мин. в присутствии небольшого избытка триэтиламина (ТЭА) получают мероцианин (М) 5-[β-(3′-этил-4′, 5′-бензобензтиазолилиден-2′)-α-этилэтилиден]-3-β-метоксиэтилтиазолин-2-тионон-4 (**II**); пурпурные кристаллы, т. пл. 184—185°, выход 78%; очищается высаживанием метиловым спиртом из р-ра в пиридине (прн.). Таким же образом получают аналоги **II**: незамещ. в цепи (**III**); т. пл. 239—241° (разл.) и α-фенилзамещ. (**IV**); т. пл. 242—243° (разл.). Кипячением 1 моля метил-*n*-толусульфоната **II** с 1 молем (0,96 *г*) **I** в 25 *мл* безводн. прн. в присутствии 5%-ного избытка ТЭА получают 3-β-метоксиэтил-5- (β-(3′-этил-4′, 5′ - бензобензтиазолилиден-2′)-α-этилэтилиден] - 2-(3″-β-метоксиэтил-4″-кето-2″-тионо-тиазолинилиден-5″)-тиазолинон-4 (**V**). Из **III** через четвертичную соль, образующуюся при сплавлении **III** с 4 молями метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты (МЭТС), получают аналог **V**, незамещ. в цепи (**VI**); зеленоватые кристаллы (из прн.); т. пл. 292—299° (разл.), выход 38%. Таким же образом из **IV** получают аналог **V**, имеющий в α-положении диметиновой цепи фенильную группу (**VII**); т. пл. 311° (разл.). Кипячением 4,27 *г* (1 моля) бромоксиэтилата 6,7-бензо-2-анилиновинилбензтиазола с 1 молем **I** и 1 молем ТЭА в 250 *мл* безводн. спирта получают 3-β-метоксиэтил-5-(3′-β-оксиэтил-6′, 7′-бензобензтиазолилиден - 2′)-этилидентиазолин-2-тионон-4 (**VIII**), красноватые кристаллы; выход 25%. Кипячением в течение 5 мин. четвертичной соли **VIII** (получаемой 6-часовым нагреванием 1 моля (1,11 *г*) **VIII** с 2 молями МЭТС на паровой бане) с 1 молем **I** и 1 молем ТЭА в 25 *мл* безводн. прн. с последующим высаживанием красителя метиловым спиртом получают 3-β-метоксиэтил-5-(3′-β-оксиэтил-6′, 7′-бензобензтиазолилиден-2′)-этилиден-2-(3′-β-метоксиэтил-4″-кето-2″-тионотиазолинилиден-5″)-тиазолинон-4 (**IX**); зеленоватые кристаллы, т. пл. 299—301° (разл.), выход 33%. Кипячением (10 мин.) 1 моля метил-*n*-толусульфоната 3-этил-5-(3′-этилбензтиазолилиден-2′)-α-этилэтилидентиазолин-2-тион-4-она с 1 молем (1,33 *г*) 3-{[(β-окси)-β-этокси]-β-этоксиэтил}-роданина (получается аналогично **I**, но с применением [(β-окси)-β-этокси]-β-этоксиэтиламина) в 25 *мл* прн. с 1 молем ТЭ получают 3-этил-5-[(3′-этилбензтиазолилиден-2′)-α-этилэтилиден]-2-[3″-(β-окси)-β-этокси]-β - этоксиэтил - 4″-кето-2″-тионо-тиазолинилиден -5″}-тиазолинон-4 (**X**), темно-зеленые кристаллы (из ацетона), т. пл. 180—183° (разл.), выход 60% технич. и 7% очищ. Приведены светочувствительность, контраст и вуаль эмульсий, сенсибилизированных различными кол-вами отдельных красителей и суперсенсибилизирующих комбинаций красителей. Суперсенсибилизация 8,10-диарилокси-ТКЦ наблюдается лишь с 3,3-диметилзамещенными, а 3,3-диэтилтиа-, селена- и оксакарбоцианины не дают эффекта суперсенсибилизации. Н. Спасокукоцкий

61918 П. Способ получения фотографических изображений. Рейссел, Хаутман, Ионкер (Method of producing photographic images. Rijssel Tijs Willem van, Houtman Harke Jan, Jonker Hendrik) [Hartford National Bank and Trust Co.]. Пат. США 2733144, 31.01.56

Фотографический процесс включает экспонирование материала, содержащего в слое лиофильного коллоида светочувствительное в-во (**I**) (нитрил *о*-нитроминдальной к-ты или ароматич. диазосоединение), р-цию продуктов фоторазложения **I** с водорастворимой Hg-солью (**II**) и физ. проявление Hg-изображения проявителем, содержащим восстанавливаемую соль благородного металла, в частности Ag, и водорастворимый восстановитель. Способ повышения светочувствительности (С) отличается тем, что стадия образования способного к физ. проявлению Hg-изображения протекает при одновременном наличии **II** и в-ва (**III**), содержащего понижающий активность Hg^+-ионов анион (молочная, лимонная или уксусная к-та или водорастворимые соли этих к-т). В случае нейтр. **I** предпочтительно вводить анион в форме к-ты, а в случае кислых — в виде соли щел. металла. **II** и **III** могут быть введены в слой до экспонирования или в р-р, которым обрабатывают материал. Применение **III** в различных вариантах процесса приводит к увеличению С в 3—20 раз. Пример. Омыленную с поверхности ацетилцеллюлозную пленку погружают на 2 мин. в 0,1 н. р-р нитрила *о*-нитроминдальной к-ты в 30%-ном этаноле и экспонируют 60 сек. светом ртутной лампы 125 *вт*. Экспонированную пленку обрабатывают в течение 30 сек. 0,08 н. р-ром $HgNO_3$ в 0,04 н. р-ре HNO_3, в который добавлен лактат Na (конц-ии 0,08 н.), после чего проявляют 7 мин. в р-ре, содержащем 1% метола, 4% лимонной к-ты и 0,07% $AgNO_3$. С пленки в 6—8 раз выше, чем без применения лактата. С. Бонгард

61919 П. Цветная фотография. Гретенер (Colour photography. Gretener E.). Англ. пат. 733446, 13.07.55

Трехцветные цветоделенные негативы экспонируют через фильтр, диафрагму или линзовый растр светом, соответствующим трем неперекрывающимся полосам спектральной чувствительности трехслойной высококонтрастной галоидосеребряной пленки. После обработки получают три изображения из красителей в виде

поверхностных изображений так, что яркости цветоделенных негативов передаются на поверхности каждого из слоев величиной бесцветных прозрачных участков в зависимости от величины равномерно окрашенных участков; поверхностные частичные изображения различных слоев расположены один под другим, так что прозрачные участки появляются в пределах окрашенных участков и наоборот. К. Мархилевич

61920 П. **Усовершенствование процесса цветной репродукции.** Тошлунд (Perfectionnements aux procédés de reproduction en couleurs. Thorslund Oskar Erik Gustav). Франц. пат. 1108839, 18.01.56

Процесс изготовления цветной полиграфич. репродукции состоит из следующих стадий: 1. С исходного черно-белого изображения (ЧБИ) раскрашиванием красками по наложенной на ЧБИ прозрачной пленке изготовляют цветной оригинал изображения (ЦОИ). 2. Экспонированием через зональные светофильтры (СФ) и последующим проявлением получают фотографич. цветоделенные изображения (ЦДИ). Кривые спектрального отражения должны полностью или частично совпадать со спектральными кривыми пропускания СФ, а ЦОИ по цветовому тону и яркости является обратным конечному цветному позитивному изображению. При изготовлении ЦДИ на черный, не отражающий света картон помещают ЦОИ на прозрачной пленке и фотографируют его через СФ при помощи зеркала. С полученных ЦДИ изготавливают частичные позитивы для клише типографской цветной печати. Л. Крупенин

61921 П. **Способ повышения разности прозрачностей в фонограмме на многослойной пленке.** Шнейдер, Зенгер (Verfahren zur Erhöhung der Transparenzdifferenz von Tonaufzeichnungen auf Mehrschichtmaterial für die Farbenphotographie. Schneider Wilhelm, Senger Norbert) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 940391, 15.03.56

Разность прозрачностей (ΔT) фонограммы (Ф) на многослойной цветной пленке, содержащей коллоидо-серебряные фильтровый (ФС) и (или) противоореольный (ПС) слои, повышают тем, что конц-ию отбеливающего р-ра и продолжительность обработки пленки выбирают так, что полностью отбеливается колл. серебро ФС и ПС и почти не затрагивается серебро Ф. Рекомендованы р-ры $K_3Fe(CN)_6$ с конц-ией от 1 до 6 *г/л*. Пример. Пленку с ФС и ПС из колл. Ag обрабатывали 15 мин. в р-ре, содержащем 4 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 1 *л* воды. Перед обработкой $\Delta T = 0,11$, после обработки $\Delta T = 0,24$. В результате обработки звуковая отдача Ф повысилась на 6,8 *дб*. С. Бонгард

61922 П. **Коррекция цветных фотографических изображений с помощью масок** (Procédé de correction par masques d'images photographiques en couleurs) [Agfa A.-G. für Photofabrication]. Франц. пат. 1080179, 7.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 987 (франц.)]

Галоидосеребряные слои после экспонирования проявляют цветным проявителем и обрабатывают сначала в отбеливающе-фиксирующем р-ре и затем в р-ре, содержащем диазониевое производное анилина, замещенное исключительно алкильными группами и (или) атомами галоида и стабильное в отношении кислотных р-ров. К. Мархилевич

61923 П. **Регулирование зернистости и контраста в цветной фотографии.** Салминен (Controlling grain and contrast in color photography. Salminen Ilmari) [Eastman Kodak Co.]. Пат США 2742832, 24.04.56

Для снижения контраста и уменьшения зернистости цветного изображения проявление первичным ароматич. амином проводят при одновременном наличии основной компоненты (I), образующей краситель изображения, и компоненты (II), образующей легко удаляемый из слоя краситель. При этом возможно применение эмульсионных слоев, более богатых галоидным серебром и более светочувствительных, чем обычные слои. Способ отличается применением в качестве II в-в строения $\overline{C(OR^1) = X - C(COR) = Y - C(OR'') = Z}$, где R — OH, алкокси- или аминогруппа; R^1 и R''— H или ацил; X и Y — атомы C для замыкания 6-членного кольца; Z — N или CH. Особо указаны 2,6-диоксиникотиновая и 3,5-диоксибензойная к-ты. Такие II имеют относительно низкую реакционную способность и могут вводиться в больших кол-вах (напр., 10 *г* на 1 *л* проявителя), что резко снижает возможность местного истощения II при проявлении. Способ применим в процессах с недиффундирующими и диффундирующими I. II могут быть введены в эмульсионный слой или проявляющий р-р. Участие II в р-ции цветного проявления препятствует диффузии продуктов окисления проявителя из одного слоя в другой. Способ применим также при проявлении слоев со смешанными частицами. С. Бонгард

См. также: Скрыт. изобр. 60189, 60190, 60192, 60194. Хим. сенсибилизация 60191. Оптич. сенсибилизация 60188. Цианиновые красители 61715. Проявление 60193

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

61924. **Промышленность эфирных масел и душистых веществ в Португалии.** Лоран, Морейра-Рато (L'industrie des huiles essentielles et parfums Portugal. Laurent Pierre A., Moreira Rato M.), Inds parfum., 1957, 12, № 1, 4—8 (франц.)

Обзор эфирных масел (ЭМ), получаемых в Португалии. Указано, что важнейшим является ЭМ эвкалипта (чаще всего *Eucalyptus globulus*), выход из листьев 1%, $n^{20}D$ 1,461—1,466, d^{15} 0,920—0,927, d^{20} *D* 0,5°—4°; ЭМ содержит (в %): цинеола 70—75, пинена 15, пинокарвола 5, сесквитерпенов 2, изовалерианового альдегида 1,2, амилового спирта следы; растворимо в 4-х частях 70%-ного спирта. ЭМ можжевельника (*Juniperus phenicea*), выход из семян 2%, $n^{20}D$ 1,470, d^{15} 0,865, d^{20} *D* 3°, кислотное число <2, эфирное число <10, растворимо в 5—10 объемах 90%-ного спирта и 4 объемах 95%-ного спирта. Кроме того, экспортируют небольшое кол-во ЭМ ангелики. Подчеркивается, что благодаря несовершенству техники получения ЭМ качество последних не постоянно. Разрабатываются стандарты на ЭМ Португалии. Е. Смольянинова

61925. **Производство эфирных масел в Голландии.** Схолтенс (La production des huiles essentielles en Hollande. Scholtens C.), Inds parfum., 1956, 11, № 10, 371—373 (франц.)

Обзор эфирных масел (ЭМ), производимых в Голландии, условия культивирования растений, методы получения и применения ЭМ. Приведены выходы и свойства ЭМ *Carum carvi* L., *Coriandrum sativum* L., *Anethum graveolens* L. (из семян и травы), *Artemisia absinthium*, *Apium graveolens* L., *Mentha crispa* L., *Angelica officinalis* L. (из семян и корней), *Levestisum officinales* (из корней), *Valeriana officinalis* L., *Artemisia dracunculus* L., *Acorus calamus* L. (из корней), *Petroselinum sativum* Hoffm. (из семян), *Hyssopus officinalis* L. (из травы), перечной мяты. Е. Смольянинова

61926. **Хроматографическое определение углеводородов в розовом масле.** Иванов, Мареков,

Павлова, Иванова (Хроматографско определяне на въглеводородите в розовото масло. Иванов Д., Мареков Н., Павлова Ст., Иванова Л.), Изв. хим. ин-т Болгар. АН, 1956, **4**, 277—289 (болг.; рез. русск., франц.)

Предложен хроматографич. метод определения углеводородов (У) в розовом масле вместо определения стеароптена. Разделение проводят путем хроматографирования 2 ч. розового масла 60-кратным кол-вом окиси алюминия (колонка диам. 2 *см*, высотой 40 *см*). Адсорбент извлекают петр. эфиром с т. кип. 30—50°. 1-я фракция (30 *мл*) не содержит У, 2-я фракция (140 *мл*) содержит все У. Потери У составляют ~ 1,5%, по отношению к маслу ~ 0,3%. И. Вольфензон

61927. **Посещение завода фирмы Boake Roberts & Co. Сабете** (Une visite chez Boake Roberts. Sabetay Sébastian), Inds parfum., 1956, **11**, № 9, 338—440 (франц.)

Описание производственных установок, в частности, установки для получения чистых препаратов. Отмечается исключительная чистота фенилэтилового спирта, получаемого из стирола действием HClO. Е. С.

61928. **Новые пищевые душистые вещества. Кац** (Newly developed flavoring aromatics. Katz Alexander), Amer. Perfumer and Arom., 1956 **68**, № 3, 66, 68, 70; Perfum. and Essent. Oil Rec., 1957, **48**, № 3, 131—134 (англ.)

Обзор состояния пром-сти пищевых душистых в-в. Приведена рецептура композиций: малины, вишни, земляники, персика, яблок и кофе, и список новых пищевых душистых в-в, испытанных и идентифицированных в лаборатории. Е. Смольянинова

61929. **Запахи грибов. Имлер** (Les odeurs des champignons. Imler Louis), Inds parfum., 1956, **11**, № 10, 353, 355, 356 (франц.)

Сравнивается обоняние парфюмеров с обонянием микологов, которые при изучении грибов классифицируют их по запаху, начиная с самых нежных и приятных и кончая неприятными и отталкивающими. Е. Кабошина

61930. **Векторные анализы запахов. Народный** (The vector analysis of odours. Narodny Leo H.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1957, **48**, № 1, 31—33 (англ.)

Предлагается векторный анализ запахов душистых в-в. Интенсивность запаха выражена тремя дифференциальными ур-ниями, соответствующими трем основным изменениям запаха: «начальному» (*a*), «среднему» (*b*) — основному и остаточному (*c*), в зависимости от времени (*t*) испарения $[P = f[(x)da/dt, (y)db/dt, (z)dc/dt]$. Запах представлен соответственно векторами (*x*, *y*, *z*) в трех плоскостях измерения прямоугольными декартовыми координатами. Оценка запаха производится при 20° (приведены графики). Метод рекомендуется для использования в произ-ве туалетных мыл, косметич. продуктов и др. Т. Волкова

61931. **Распылительная сушка отдушек. Меткалф** (Spray drying of flavors. Metcalfe Lyne S.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, **67**, № 4, 64, 69 (англ.)

Распылительная сушилка применялась для обезвоживания отдушек: земляничной, лимонной, вишневой, малиновой и т. д. и для смешения частиц с запахом с инертным носителем. Сушащий агент: смесь воздуха с 2—3% продуктов горения. Распыление продукта производится с помощью насоса высокого давления и сопла или с помощью вращающегося диска (линейная скорость 241 350—724 050 *м/час*) с приводом от мотора (25 000 об/мин). Преимущества распылительной сушки: обработка материалов, чувствительных к нагреву, увеличение числа концентрируемых жидкостей, уменьшение стоимости эксплуатации и т. д. О. Сладкова

61932. **Применение эфирных масел в косметике. Авалле** (L'impiego degli olii essenziali in Cosmetologia. Avalle Nadia), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget, saponi, 1956, **38**, № 9, 400—402 (итал.)

При применении эфирных масел в косметике необходимо обращать внимание не только на запах, но и на отсутствие окрашивания и раздражения кожи. Абсолютно исключается применение эфирного масла горького миндаля, ночной красавицы, гвоздики, а также синтетич. душистых в-в: фенилуксусной к-ты, бензойного альдегида, эвгенола, гидроксицитронеллаля, раздражающих кожу. Некоторые раздражающие масла (бергамотное и апельсиновое) в соответствующих сочетаниях могут применяться. Для маскировки неприятных запахов наиболее пригодны ароматы розы, ландыша, яблоневого цвета, лаванды. Л. Фрейдкин

61933. **Что надо знать об экстрактах зерновых культур и об их применении в косметике. Неман** (Ce qu'il faut savoir des extraits de germe de blé et de leur utilisation en cosmétique. Neumann Hans), Inds parfum., 1956, **11**, № 10, 366—369 (франц.)

Приведен состав экстракта ростков зерновых культур, содержащий: витамины E, F, β-каротин, токоферолы, провитамин Д и др. Описаны метод получения холодным прессованием наиболее эффективных препаратов и их применение в косметике. Е. Смольянинова

61934. **Современные косметические средства для кожи лица. Яновиц** (Modernes «Make-up». Janewitz C.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 9, 234 (нем.)

Приведены данные о составе некоторых патентованных косметич. кремов, пудр и паст для кожи лица. Б. Шемякин

61935. **Составы для распределения под давлением. Рут** (Formulating for pressure. Root Morris J.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, **7**, № 2, 149—171 (англ.)

Обсуждаются аэрозольные косметич. и парфюмерные составы для распределения под давлением. В зависимости от вида аэрозольного продукта, его вязкости, формы клапана, конструкции емкости и применяемого фреона можно получить струю очень тонкую (пыль) или струю, состоящую из крупных капель. В зависимости от основы (безводн. или водн.) применяют 2 метода наполнения емкости: при охлаждении ниже 0° и под давлением. Отмечается значение коррозии емкости и металлич. частей клапана, так как при этом возможно изменение или потеря парфюмерного запаха, изменение цвета продукта, засорение клапана и разрушение емкости. В связи с этим рассматривается и материал для емкости. Указано, что коррозия усугубляется при применении фреонов, гидролизирующихся в присутствии воды (в случае применения аэрозолей на водн. основе). Э. Симановская

61936. **Лосьон для полоскания. Хилфер** (Cream rinses. Hilfer Harry). Drug and Cosm. Ind., 1955, **77**, № 2, 180—181, 279, 280 (англ.)

Приведены свойства и состав лосьона для полоскания волос после домашней перманентной завивки. Г. Молдованская

61937. **Гигиеническая оценка растворов, употребляемых для перманентной завивки волос. Цвертневская, Легатова, Гордынская** (Oneca higieniczna płynów do trwałej ondulacji. Ćwiertniewska E., Legatova B., Hordynska S.), Roczn. Państw. zakł. hig., 1956, **7**, № 3, 253—263 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан метод исследования р-ров для перманентной завивки волос (Р), содержащих Na_2SO_3 и аммонийные соли тиогликолевой к-ты. В продажных препаратах

количественно определены: в Р, употребляемых без нагревания — тиогликолевая к-та, дитиодигликолевая к-та и сернистокислые соли, а в Р, употребляемых при нагревании, — Na_2SO_3 и NH_3. Исследовано влияние pH р-ров тиогликолята аммония на волосы человека. При исследовании 7%-ных р-ров тиогликолята аммония с pH 9; 9,2; 9,6; 9,8; 10,0 показано, что волосы резко разбухают и уже не приобретают первоначального объема. Показано также, что волосы подвергаемые частым перманентным завивкам, при действии Р с высоким pH разбухают сильнее, чем здоровые волосы. О. Сладкова

61938. Окислительно-восстановительный потенциал, его определение и значение для химиков-косметиков. Рюмеле (Redox potential, its determination and significance for the cosmetic chemist. Ruemele T.), Perfum. and Essent. Oil. Rec., 1956, **47**, № 2, 62—63 (англ.)

Обсуждается необходимость изучения окислительно-восстановительного потенциала для косметиков и описывается способ его определения. А. Бугоркова

61939. Проблемы упаковки аэрозолей. Генцш (Probleme bei Aerosol-Packungen. Genzsch E. O.), Riechstoffe und Aromen, 1956, **6**, № 9, 279—281 (нем.)

61940 К. Состав и применение новейших косметических препаратов. Том. 1. Современная косметология. Изд. 4. Гарри (Principles and practice of modern cosmetics. Vol. 1. Modern cosmeticology. 4 th ed. Harry Ralph Gordon. Hill Leonard, 1955, xxxiv, 786 pp., ill., 65 sh.) (англ.)

61941 Д. Оценка эфирных масел с помощью микрометодов. Реш (Die Wertbestimmung ätherischer Öle unter besonderer Berücksichtigung der Mikromethoden. Resch H. Diss., Graz, 1954, **143**, 4 Bl. Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 20, 16 (нем.)

61942 П. Средство для продолжительного изменения формы волос человека и животных. Веше, Бранд, Вольфарт (Mittel für die dauerchafte Formveränderung von menschlichem oder tierischem Haar. Wesche Hans, Brand Erich, Wohlfahrt Curt) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 11484, 14.04.56

Патентуется средство для продолжительного изменения формы волос человека и животных, состоящее из водн. р-ра тиогликолята аммония и аммиака, содержащее щел. соли сульфированных жирных спиртов ф-лы $C_nH_{2n+1}OSO_3H$ ($n = 12—17$), щел. соли сульфокислот ф-лы $C_nH_{2n+1}SO_3H$ ($n = 12—18$) и щел. соли нафталинсульфокислот, замещ. насыщ. углеводородами с 2—5 атомами С. Напр., 50 *кг* водн. р-ра, содержащего 3 *кг* NH_3, р-р 1,5 *кг* ацетата аммония, 7 *кг* тиогликолевой к-ты, 0,4 *кг* додецилсернокислого Na, 0,3 *кг* гексадецилсульфокислого Na, 0,2 *кг* диэтилнафталинсульфокислого Na, 0,2 *кг* парфюмерного масла и воды (до 100 *кг*). Средство уменьшает набухание волос, исключает вредное действие на кожу головы и способствует получению эластичных, мягких завитков большой прочности. Н. Фрумкина

61943 П. Продукт для капиллярной обработки и способ его применения. Морелль (Produit de traitement capillaire et procédé d'application. Morelle), Франц. пат. 1065153, 20.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 16,3752 (нем.)]

Для уничтожения перманентной завивки волос обрабатывают их в-вами, размягчающими кератин, напр. смесью (в %) 10 казеина, 20 тиомолочной к-ты, 25—30 NH_3 и воды (до 100). После обработки споласкивают водой. Н. Фрумкина

61944 П. Основная масса губного карандаша. Баум (Lippenstiftgrundmassen. Baum Rolf) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 944751, 21.06.56

При изготовлении губных карандашей, содержащих в качестве красящего в-ва эозиновую к-ту (I), нерастворимую в жирах, употребляют эфир фталевой к-ты с высокомолекулярными алифатич. спиртами, имеющими ~7—11 атомов С, как в-во, способствующее растворению I в основной массе губного карандаша. Для приготовления легко формующейся консистентной основной массы рекомендуют следующую смесь (в %): пчелиный воск цветной 15, церезин белый 20, ланолин 4, вазелин белый 16, стеарин 10, триэтаноламин 5, I 4, диоктилфталат 20, пигментный краситель 6. Н. Фрумкина

61945 П. Жидкость, самораспыляющаяся под низким давлением. Мина, Антчак (Composition liquide atomisable par auto-propulsion sous basse pression, emballages appropriés et procédé de livraison. Mina Francis Alfred, Antczak Henry Francis) [Zonite products Corp.]. Франц. пат. 1108139, 9.01.56

В состав жидкости входят ≥ 75 об. % алифатич. насыщ. одноатомного спирта, содержащего ≤ 3 атомов С, напр., ≥ 75% *изо*-C_3H_7OH, ≥ 85% C_2H_5OH, ≥ 90% CH_3OH и 10—35% растворимого в спирте в-ва, создающего давление, с т. кип. <21°/760 *мм*, напр. алифатич. насыщ. углеводород с 2 атомами С, содержащий F или F и Cl, бутан или смеси этих в-в. В состав кроме того входят также душистые, дезодорирующие, лекарственные или другие в-ва, растворимые в спирте. Указанную жидкость помещают в герметически закрывающийся флакон, выдерживающий давл. ≥1,4 *кг/см²*, снабженный трубкой, опущенной до дна, с вентилем, имеющим узкое отверстие, обеспечивающее нужное распыление жидкости. Приложен чертеж флакона с разбрызгивающим устройством. Для дезодорации воздуха применяют смесь, состоящую из 25 об. ч. дихлортетрафторэтана (I) и 75 объемн. ч. жидкости, содержащей 96% 96%-ного *изо*-C_3H_7OH, 2% CH_2O, 0,5% диэтилфталята и 1,5% отдушки. Можно применять одеколон, содержащий 75 объемн. ч. CH_3OH и 25 объемн. ч. смеси 82% CCl_3F, 18% CCl_2F_2 и достаточное кол-во отдушки. Предложена смесь 75 объемн. ч. 87%-ного C_2H_5OH, 25 объемн. ч. I или бутана и 0,5—2% отдушки. Вместо I можно применять также смесь 23% I, 15,5% $CHCl_2F$ и 61,5% трихлортрифторэтана. Эта смесь создает давл. 1,19 *кг/см²* при 21°. В. Красева

См. также: Новый кетон из масла *Mentha rotundifolia* 60606. Δ^3-карен и α-пинен из шведского сульфатного скипидара 60662. Эф. масло хмеля 62406, 62407

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

61946. Хлоркаучук и азотсодержащие пластификаторы. I. Вязкость смесей хлоркаучука с ангидроформальдегидуретаном. Джуа, Манчини (Clorocaucciù e plastificanti azotati. I.— Viscosità di miscele di clorocaucciù e anidroformaldeideuretano. Giua Michele, Mancini Corrado), Chimica e industria, 1956, **38**, № 1, 1—5 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследована вязкость разб. р-ров хлоркаучука (хлортекс А) (ХК) в толуоле и в хлороформе, а также его толуольных р-ров с добавлением 10, 20, 30 и 40% кристаллич. тримера ангидроформальдегидуретана (I).

Вискозиметрич. мол. вес ХК составляет 409 000. Незначительное изменение α с увеличением содержания I (превышающее 0,9) показывает, что смеси ХК с I по жесткости сравнимы с целлюлозой и ее производными. I влияет на величину [η] значительно меньше, чем ХК.
З. Бобырь

61947. **Окисление резин и действие противостарителей.** Кузьминский А. С., Ангерт Л. Г., Хим. пром-сть, 1956, № 8, 456—462

Исследовано влияние противостарителей на кинетику окисления резин (Р) при 100—130° в среде O_2. Энергия активации окисления Р, равная 19—25 *ккал/моль*, не изменяется при введении неозона D (I), т. е. в Р, в противоположность каучукам, I существенно не изменяет механизма окисления, а является одним из ингибиторов, снижающим скорость ингибированного окисления Р. Подтверждено существующее представление (РЖХим, 1955, 20031) о характере влияния свободной S на процесс окисления Р. Сильные ингибиторы, имеющиеся в Р, снижают эффективность I. В Р, не содержащих противостарителей, эффективность I тем выше, чем выше реакционная способность каучука (за исключением СКН-26). Эффективность I в каучуках значительно выше, чем в Р. Скорости окисления Р, содержащих I, из различных каучуков при 100—130° располагаются в следующий ряд: НК > СКС-30 > СКБ > СКН-26. При 20—50° последовательность каучуков другая: СКБ > НК > СКС-30 > СКН-26. Изучено влияние различных вулканизующих групп на окисление Р. Наиболее стабильной является Р из СКБ, вулканизованная с тиурамом, менее стабильна Р с S и каптаксом; легче всего окисляется Р, содержащая дифенилгуанидин и S.
Л. Золотаревская

61948. **Новые эластичные материалы. II. Полиэтиленовый и полиуретановый каучук. III. Бутилкаучук.** Гарднер (New materials that bounce. II. Polyethylene rubber and polyurethane rubber. III. Butylrubber. Gardner Annesta B.). Dun's Rev. and Mod. Ind., 1956, **68**, № 4, 43—45; **69**, № 2, 48—50 (англ.)

Популярная статья. Часть I см. РЖХим, 1957, 58890.
В. Шершнев

61949. **О крипе амортизаторов из протекторных резин.** Саваραги, Танигути, Фуруити (On the creep of rubber vibration absorber of tread type. Sawaragi Yoshikazu, Taniguchi Toshihiko, Furuichi Minoru). Proc. 5th Japan Nat. Congr. Appl. Mech., 1955. Tokyo, 1956, 505—511 (англ.)

Изучался крип наполненных резин из НК. Для описания явления сделан расчет крипа 1 и 2-го циклов применительно к простой модели вязко-эластического тела (параллельно соединенные элементы Фойгта и Бингама) и сложной, имеющей набор элементов сухого трения. До некоторого предельного напряжения, определяемого величиной сухого трения, крип описывается линейной вязко-эластич. теорией, а выше этого напряжения нелинейной теорией (Sawaragi G. и др., Journ. Japan Soc. Mechan. Eng., 1953, 56, 807). Крип первого цикла отличается от крипа последующих циклов. С практич. точки зрения желательно, чтобы материал находился в состоянии после предварительной деформации, так как это состояние является более стабильным.
М. Хромов

61950. **Некоторые свойства резиновых амортизаторов в начальной стадии испытания на усталость.** Саваραги, Фукуда, Матида (Some features of rubber vibration absorber in the early stage of fatigue test. Sawaragi Yoshikazu, Fukuda Masayoshi, Machida Yoshihiro), Proc. 5th Japan Nat. Conrg. Appl. Mech., 1955. Tokyo, 1956, 513—516 (англ.)

Изучали изменение закручивающей динамич. силы (крутящего момента) (КМ) в зависимости от продолжительности испытания цилиндрич. резиновых образцов. Задавалась периодич. знакопеременная деформация кручения и с помощью пружинного динамометра измеряли КМ. При продолжительном испытании у ненаполненных резин КМ не меняется. У наполненных — КМ уменьшается вследствие их размягчения, причем скорость уменьшения КМ возрастает с увеличением наполнения, деформации закручивания и частоты вибрации. Максим. амплитуда 0,52 радиана, частота 11 *гц*. Т-ра не оказывает заметного влияния. После отдыха образца КМ восстанавливается.
М. Хромов

61951. **Влияние среднего статического напряжения на свойства резиновых амортизаторов.** Сэкигути (防振ゴムの特性に及ぼす平均應力の影響. 關口 久美), 材料試驗, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, **5**, № 35, 493—496 (японск.; рез. англ.)

На резонансном вибраторе изучали влияние среднего статич. напряжения на динамич. свойства резин из НК, характеризовавшиеся комплексным динамич. модулем. Динамич. характеристики, рассчитанные на первоначальное сечение образца, с увеличением сжатия возрастают, а с увеличением растяжения уменьшаются. Если расчет сделан на истинное сечение, то наблюдается обратная зависимость. Фактор потерь (отношение мнимой части комплексного модуля к действительной) существенно возрастает с увеличением растяжения и незначительно — с увеличением сжатия. Динамич. амплитуда изменяется обратно пропорционально жесткости резин независимо от среднего статич. напряжения.
М. Хромов

61952. **Динамические свойства резин. I. Нерезонансная машина для динамических испытаний полимеров при гармоническом режиме нагружения.** Пейн (Les propriétés dynamiques de caoutchouc vulcanisé. I. Machine à non résonance, imposant des déformations sinusoïdales. Payne A. R.), Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 10, 885—893 (франц.); 913—923 (англ.); 929—930, 933, 936 (рез. нем., исп., итал.)

Описана нерезонансная машина для изучения динамич. свойств полимеров в условиях задания образцу многократных гармонич. деформаций (сжатия, растяжения или сдвига). Амплитуда динамич. деформации задается с помощью эксцентрикового диска, насаженного на вал, приводимый в движение от электромотора. При вращении вала диск сообщает штоку и связанному с ним резиновому образцу синусоидальные колебания. Машина работает при частотах 0,0001—50 *гц* и т-рах от —70 до 100°. Смещение штока (амплитуда сжатия или растяжения) достигает 12 *мм*. Динамич. жесткость и угол сдвига фаз между силой и деформацией измеряют с помощью тензодатчиков и осциллографа. Приведены фото и схема машины.
М. Хромов

61953. **Элементарные процессы в электропроводящих резинах при их нагружении.** Шпет (Elementarvorgänge in elektrisch leitenden Gummi unter Belastung. Späth W.). Gummi und Asbest, 1956, **9**, № 11, 601, 602, 604, 610 (нем.)

Рассматриваются процессы разрушения и рекомбинации различных связей в наполненных резинах, обнаруживаемые по изменению электрич. свойств резины. Этим методом может быть выявлено влияние наличия в резине внутренних остаточных напряжений, напр., при измерении электросопротивления в периодически деформируемых образцах, подвергнутых ранее статич. деформации.
М. Хромов

61954. **Пласто-эластические свойства натурального каучука и Буна при звуковых частотах.** Маттей (Plastisch-elastisches Verhalten von Naturkautschuk und Buna bei Schallfrequenzen. Matthäi G.), Plaste und Kautschuk, 1956, **3**, № 6, 136—139 (нем.)

Изучали скорость распространения продольных звуковых волн и их затухание в образцах из НК, Буна SS и -S3 и Пербунана. У всех каучуков при увеличении частоты от 200 до 10 000 *гц* наблюдается возрастание скорости звука и затухания. Наибольшую скорость звука имеет Пербунан, затем идут Буна S3 и НК. В такой же последовательности каучуки располагаются по уменьшению фактора потерь. С увеличением растяжения скорость звука растет. Для указанных каучуков приведены данные по величине динамич. модуля и фактора потерь. Полученные результаты рассмотрены с точки зрения вязко-эластич. теории Кельвина — Максвелла. М. Хромов

61955. **Вторая область размягчения у сополимеров, смесей полимеров и у привитых полимеров. Эккер** (Sekundäre Erweichungsbereiche bei Mischpolymerisaten, Polymerisatgemischen und Pfropfpolymerisaten. Ecker R.), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 6, WT 153 — WT 159 (нем.)

Рассматривается зависимость динамич. свойств полимеров от т-ры. Для сополимеров, механич. смеси полимеров или привитых полимеров в высокоэластич. состоянии наблюдается наличие 2-го максимума механич. потерь, лежащего в температурной области, соответствующей т-ре размягчения 2-го жесткого компонента полимера. Для бутадиенстирольного сополимера 2-й максимум потерь наблюдается при т-рах, близких к размягчению полистирола (110—120°). У бутадиеннитрильного сополимера с повышением содержания нитрила акриловой к-ты 1-й максимум потерь сдвигается в область высоких т-р. Для механич. смеси НК с полистиролом 2-й максимум потерь отчетливо наблюдается при т-ре ~120°. Аналогичная картина наблюдается для смеси НК и бутадиенстирольного каучука с большим содержанием стирола. Для полиметилметакрилата, привитого к НК, также наблюдается 2-й максимум потерь (130°), однако абс. его высота меньше, чем для простой смеси соответствующих полимеров. Вид напряженного состояния (растяжение или сжатие) существенно не влияет на положение 2-го максимума. Динамич. испытания могут являться дополнительным средством для установления структуры и состава полимерного материала. М. Хромов

61956. **Эластомеры, применяемые в кабельной промышленности. Зелинский** (Elastomery stosowane w przemyśle kablowym. Zieliński Wacław). Przegl. elektrotechn., 1955, 31, № 10—11, 632—636 (польск.)

Обзор свойств важнейших синтетич. эластомеров, применяемых в кабельной пром-сти. В. Лепетов

61957. **Испытание передовой галошной резины на пробой электрическим током. Мошинский** (Badanie wierzchniej gumy kaloszowej na przebicie prądem elektrycznym. Moszynski Edmund), Ochrona pracy, 1955, 9, № 9, 286—289 (польск.; рез. русск.)

Исследована передовая резина на сопротивление электропробою при напряжениях 10, 12 и 15 *кв*. Прямой зависимости между пробивным напряжением и длительностью приложения напряжения до наступления пробоя не установлено. В. Лепетов

61958. **Теплопроводность вулканизатов из натурального и синтетических каучуков. Баккес** (Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit von Vulkanisaten aus Naturkautschuk und synthetischen Kautschuk. Backes W.), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 10, WT 257—WT 260 (нем.)

Определялась температуропроводность резин из НК и различных СК (буна S3, бутилкаучук, неопрен RT, кринол, крилен) методом измерения т-ры в течение определенного времени в центре цилиндрич. резинового образца, после погружения его в термостат. Дается частное решение дифференциального ур-ния теплопроводности для цилиндрич. тела в форме сходящегося ряда. Наибольшее значение коэф. температуропроводности (kT) имеет буна S3, затем идут крилен, кринол, неопрен, НК, НК пластицированный и бутилкаучук. kT у наполненных резин больше, чем у ненаполненных. С увеличением наполнения kT растет. Резины с ZnO имеют большее значение kT, чем резины с сажей. С увеличением содержания в резине масла kT заметно падает. М. Хромов

61959. **Исследование механизма пластикации каучука. VII. О понижении вязкости растворов каучука под действием *бис*-(аминофенил)-дисульфидных производных тиофенола. VIII. О реакции натурального каучука с перекисью 3,5-дибромбензоила. Имото, Кирияма** (Studies on the mechanism of mastication of rubber. VII. On the viscosity-lowering of the rubber-solutions by *bis*-(amino-phenyl)-disulfide derivatives of thiophenol. VIII. On the reaction of natural rubber with 3,5-dibromobenzoyl peroxide. Imoto Minoru, Kiriyama Sigeru), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, C4, № 1, 142—147; № 2, 263—268 (англ.)

VII. Исследовали изменение вязкости толуольных р-ров GR-S, нитрильных каучуков: буна N, пербунана, хайкара OR; хлоропреновых: неопрена W и каучука CO под действием *бис*-(аминофенил)-дисульфидных производных тиофенола (I) при 40—60°. Вязкость нитрильных каучуков при этом не меняется. Степень понижения вязкости увеличивается при последовательной замене R в соединении $(RNHC_6H_5S)_2$ на H, CH_3CO, $CH_3C_6H_5CO$, C_6H_5CO. Небольшие кол-ва к-т и аминов замедляют, а присутствие воздуха ускоряет процесс. Исследовали также изменение вязкости указанных р-ров на воздухе в присутствии I, при продувании воздуха в отсутствие и в присутствии I при 40, 50, 60°. В отсутствие I повышение т-ры и продувание воздуха ускоряют процесс, но в присутствии I при 60° продувание воздуха замедляет падение вязкости. По уменьшению способности к деструкции каучуки располагаются в ряд: НК > GR-S > > неопрен W.

VIII. К 0,5%-ному бзл. р-ру НК при 45° добавляли перекись 3,5-дибромбензоила (описан ее синтез) в колве 0,06 моля на 1 моль C_5H_8-групп. Р-р находился в атмосфере воздуха или N_2, при продувании воздуха или N_2, с добавкой или без тетрагидрофурфуриламина в качестве промотора. Через 4 часа деструктированный каучук осаждали метанолом и определяли зависимость вязкости от конц-ии, мол. вес, кол-во присоединившегося Br. Измеряли также падение вязкости р-ра в зависимости от времени нагревания при 41, 45, 50, 55, 60° и конц-ии перекиси. Кол-во $C_6H_3Br_2CO_2$-групп, присоединившихся к одной молекуле НК, увеличивается с 0,6—3,2 в атмосфере N_2 до 4,9—16,8 в присутствии O_2. С увеличением т-ры и конц-ии перекиси скорость падения вязкости увеличивается. Порядок р-ции $n = 0{,}77$, энергия активации $E = 20{,}6$ *ккал*. Р-ция $C_6H_3Br_2CO_2^* \rightarrow C_6H_3Br_2^* + CO_2$, по-видимому, не идет. Присутствие амина снижает кол-во присоединившейся перекиси. В. Кулезнев

61960. **Раздир резины. IV. Характеристики вулканизатов, содержащих сажу. Гринсмит** (Rupture of rubber. IV. Tear properties of vulcanizates containing carbon black. Greensmith H. W.), J. Polymer Sci., 1956, 21, № 98, 175—187 (англ.; рез. нем., франц.

Определялась уд. энергия раздира (ЭР) (часть III РЖХим, 1957, 35811) вулканизатов из НК или GR-S, наполненных печной сажей HAF или термич. сажами FT или MT при скорости движения зажимов $2{,}5 \cdot 10^{-4}$—25 *см/сек*. Характер раздира (Р) сажевых вулканизатов указывает на анизотропию последних, выраженную

в периодич. увеличении сопротивления Р и уменьшении скорости роста надреза. Линия надреза распространяется и в продольном и, частично, в поперечном направлении, что приводит к увеличению эффективного размера линии Р и ЭР (узловой Р). При Р вулканизатов из GR-S при —20, 0, 25, 50 и 90° наблюдается как равномерный, так и узловой Р. Наибольшее повышение ЭР вызывает сажа HAF, наименьшее — сажа МТ. При Р вулканизатов из НК при —20, 0, 25 и 90° наполненные вулканизаты при низких скоростях роста надреза обнаруживают узловой характер Р, а при высоких равномерный. Переходная скорость роста надреза для сажи HAF выше, чем для МТ. Сложность процесса Р определяется увеличением ЭР с ростом скорости роста надреза и уменьшением ЭР вследствие невозможности кристаллизации материала в вершине надреза при высокой скорости Р. Сажа незначительно влияет на кристаллизацию образца, но усиливает структуру вулканизата вследствие увеличения эффективного диаметра вершины надреза и работы разрушения единицы объема. Узловой характер Р является важным фактором усиливающего действия сажи. И. Туторский

61961. Действие высокодисперсных твердых веществ на каучук и каучукоподобные полимеры. Эндтер, Вестлиннинг (Wirkung feinteiliger fester Stoffe auf Kautschuk und kautschukartige Polymere. Endter F., Westlinning H.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 7, 219—226 (нем.)

Рассматривается природа взаимодействия между каучукоподобными полимерами и твердыми наполнителями (Н) типа углеродных саж и минер. происхождения. Данные по структуре твердых Н позволяют считать, что природа взаимодействия каучука (К) и Н связана с наличием на его поверхности дискретного электростатич. поля, индуцирующего в молекулах К диполи, напр., за счет поляризации двойных связей. Кулоновское взаимодействие между дискретным полем и диполями, зависящее от стерич. и геометрич. факторов, приводит к слабой, но продолжительной связи молекул К с поверхностью Н. Поляризация двойных связей в полимерных молекулах связана с медленно идущими процессами упорядочения. Молекулы К находятся под влиянием поверхности Н в нестабильном реакционноспособном состоянии. Поляризация двойных связей может в крайнем случае приводить к образованию новых С—С связей между молекулами К. Это способствует повышению кол-ва связанного с Н К (неэкстрагируемого из сажекаучуковой смеси). Длительное промежуточное поляризационное состояние двойных связей зависит от поверхностных свойств Н, которые существенно влияют на ход вулканизации К. Роль специфич. свойств Н в вулканизате связана с различием в возбужденном состоянии молекул К на поверхности частиц Н. Представленная картина взаимодействия К и Н не исключает роли хим. связей на поверхности Н, так же как и роли сил Ван-дер-Ваальса, притягивающих К к его частицам. М. Хромов

61962. Вулканизация каучука без серы. Парушев (Вулканизация на каучук без сяра. Парушев М.), Лека промишленост, 1955, 4, № 12, 44 (болг.)

Обзорная статья. Библ. 7 назв. З. Бобырь

61963. Применение фурфуроламида в качестве ускорителя вулканизации. Гу Тин-хэ, Линь Чжао-сянь (呋喃甲醛酰胺作爲橡膠硫化促進劑的初步試驗報告。顧延和，林兆祥)，化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 9, 452—545 (кит.)

Описан способ получения фурфуроламида (I) путем пропускания NH_3 или NH_4OH в р-р фурфурола. Применение одного I в качестве ускорителя (0,7—1,4% на каучук) дает резины с пониженными физ.-мех. свойствами. Лучшие результаты получаются при п менении I в комбинации с тиурамом, каптаксом или альтаксом. Ван Ман-ся

61964. К вопросу о вулканизации высокоэластических полимеров. Сообщение 10. Вулканизация натурального каучука тиурамдисульфидом (V). Лоренц, Шеле, Редецкий (Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 10. Mitt. Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide (V). Lorenz Otto, Scheele Walter, Redetzky Wolfgang), Kautschuk und Gummi, 1956, **9**, № 11, WT 269—WT 272 (нем.)

При вулканизации смесей из светлого крепа, экстрагированного ацетоном, содержащих на 100 *г* каучука 2,96 *г* тетраэтил- или 2,4 *г* тетраметилтиурамдисульфида и 5 *г* активной ZnO, при 100—130°, кинетика изменения величины, обратной максимуму набухания, описывается ур-нием 1-го порядка. Вулканизаты подвергали набуханию в бензоле, циклогексане и изоамилацетате, максимум набухания определяли весовым методом. Скорости процесса поперечного сшивания и образования дитиокарбамата Zn одинаковы, что указывает на непосредственную связь указанных процессов. Скорость расхода тиурама превышает скорость поперечного сшивания. Авторы утверждают, что вулканизация тиурамом идет не по молекулярному (РЖХим, 1957, 4643), а по радикальному механизму, на что указывает различие в скоростях расхода тиурама при вулканизации различных поли-1,5-диенов, а также равенство скоростей поперечного сшивания и образования дитиокарбамата. Сообщение 9 см. РЖХим, 1957, 52673. И. Туторский

61965. История развития и новейшие достижения в области антиоксидантов для высокополимеров. Бьюст (Storia e sviluppi recenti degli antiossidanti per alti polimeri. Buist J. M.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 13, 1044—1051 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Обзор работ, относящихся к антиоксидантам для каучука. Библ. 22 назв. З. Бобырь

61966. Успехи в области технологии переработки каучука. Будеску (Actualităţi şi progrese în domeniul tehnologiei prelucrării cauciucului. Budescu M.), Ind. uşoara, 1956, **3**, № 9, 369—375 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведен краткий историч. очерк развития резиновой пром-сти и произ-ва СК и дан обзор достижений в области технологии резины (оборудование и технология смешения, пластикации и др.). Рассмотрены проблемы механизации и автоматизации резинового произ-ва (развеска и смешение). Дан краткий обзор современного состояния резиновой пром-сти в Румынии. Л. Песин

61967. Адгезия каучука к волокнам. Херберт (Die Haftung von Kautschuk auf Fasern. Herbert H.), Prakt. Chem., 1956, **7**, № 6, 168—170; № 7, 223 (нем.)

Обзор факторов, влияющих на прочность связи шинного корда с резинами и методов ее определения. При динамич. методе надутый короткий рукав с ≥1 слоями текстиля подвергается многократному изгибу (1000 циклов/мин.). Применяют также Н-испытание до и после 30 мин. утомления образца на флексометре Гудрича. Для пропитки гидрофильных кордов применяют латексно-резорцино-казеиновую пропитку. Для гидрофобных кордов (найлон, терилен) применение латексных пропиток нецелесообразно. Хорошие результаты дает обработка вулкабондом ТХ. И. Шмурак

61968. Микропористая резина для обуви. Гу Тин-хэ (微孔鞋底。顧延和)，化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 10, 507—511 (кит.)

При изготовлении микропористых подошв для обуви лучшим порообразователем является: динитрозопентаметилентетрамин (I). Испытывавшиеся также: I диазоаминобензол, α,α'-азодиизобутилнитрил и 1,1'-*азо*-2-

циклогексанкарбонитрил дали меньшую пористость и больший уд. вес. Лучшая резина получается (уд. в. 0,5) из смеси НК (50 вес. ч.) и полистирольных смол (50 вес. ч.) с 1% I. В случае одного НК, смолы или бутадиенстирольного каучука качество продукта несколько хуже. В качестве наполнителей применяются каолин, сажа, силикат Ca, SiO_2 и др. Ван Ман-ся

61969. Теоретические и практические вопросы производства ячеистых и пористых эластомеров. Руцинский, Кшивицкий (Teoretyczne i praktyczne zagadnienie produkcji komórkowych i porowatych elastomerów. Rucinski Jerzy, Krzywicki Janusz), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 9, 210—214; № 10, 238—239; № 11, 260—265; № 12, 287—290 (польск.)

Обзор применяемых порообразователей, рецептуры, технологич. процессов смешения и вулканизации различных губчатых резин и пенопластов на основе поливинилхлорида. Библ. 23 назв. В. Лепетов

61970. Изготовление автопокрышек с применением шинного регенерата. Ли Сюй-чжоу (翻新輪胎摻用再生膠.李虚舟). 化学世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 8, 407—408, 409 (кит.)

Для получения регенерата изношенные автопокрышки измельчали в порошок. После просева добавляли 15—20% скипидара. Смесь нагревали 10—12 час. паром при 143°, а затем вальцевали 20 мин. при 40°. Полученный регенерат имеет сопротивление разрыву 80—90 *кГ/см²* (смесь с 5% S, вулканизация 142°, 36 мин.). В смесь для покрышек входит (в вес. ч.): каучук 100, ZnO 10, сажа 47,5, регенерат 17—25 и т. д., вулканизация 143° 30 мин. Введение регенерата улучшает механич. свойства резины. Ходимость шин составляет 70 000—80 000 *км*. Применение регенерата снижает себестоимость примерно на 15—25%. Ван Ман-ся

61971. Асимметрия кривой разброса данных испытаний вулканизатов на сопротивление разрыву. VI—IX. Касэ (Asymmetry of the frequency distribution curve of tensile strength of vulcanized rubber. VI—IX. Kasse Shigeo), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1953, **26**, 11—14; 14—16; 69—75 (японск.)

VI. Как показано в предыдущих работах (см. части I—V, Нихон гому кёкайси, 1952, **25**, 168—172; 303—306; 483—485), кривые разброса данных испытаний на сопротивление разрыву резин из НК и GR-S обнаруживают заметное сходство. В настоящей работе согласие теоретич. и эксперим. данных подтверждено измерением сопротивления разрыву 100 образцов резиновых пластин из НК и GR-S, вулканизованных в прессе.

VII. Кривые разброса почти точно описываются двойной экспоненциальной функцией; однако проверить степень совпадения крайне сложно из-за необходимости расчета стандартного отклонения, так как для этого нужно определить значение экспоненциальной функции и т. д. Для решения этой задачи предложены упрощенный расчетный и графич. методы.

VIII—IX. Изучено высказанное Флори предположение о том, что кривые разброса совпадают с гауссовским распределением; проведен математич. анализ двойного экспоненциального распределения. Сделан вывод, что разброс данных испытаний вулканизатов может быть объяснен с точки зрения двойного экспоненциального распределения. Э. Тукачинская

61972. Асимметрия кривой распределения результатов испытаний вулканизата на сопротивление разрыву. X. Касэ (加硫ゴム引張強さの度數分布曲線の非對称性についての一考察. 第10報. 加瀬滋男). 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, **28**, № 1, 16—18, 62 (японск.; рез. англ.)

Для проверки обоснованных в предыдущих публикациях рекомендаций по статистич. обработке результатов испытаний резины на сопротивление разрыву проведен анализ опытных данных, полученных четырьмя различными способами, детально описанными ранее. Математич. ожидание и стандартное отклонение, вычисленные из опытных данных, полученных при испытаниях 3, 4 и 5 образцов, сопоставляли с соответствующими теоретич. значениями, рассчитанными для асимметричного распределения характеризуемого двойной экспоненциальной зависимостью. Отмечено хорошее согласие между опытными и теоретич. значениями математич. ожидания и несколько худшее согласие между соответствующими значениями стандартного отклонения. М. Резниковский

61973. Как обработать данные по сопротивлению разрыву резины. 3. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Касэ (How to treat tensile data of rubber. 3. Least squares adjustment. Kase Shigeo), J. Polymer Sci., 1954, **14**, № 78, 579—582 (англ.; рез. франц., нем.)

Часть 2 см. РЖХим, 1957, 39209.

61974. Комплексометрическое определение общей серы в синтетических эластомерах, содержащих хлор и азот. Баумингер (Complexіmetric determination of total sulphur in synthetic elastomers containing chlorine and nitrogen. Bauminger B. B.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1956, **32**, № 6, 218—223 (англ.)

Для определения общей S навеску резины сжигают (РЖХим, 1955, 49233), летучие продукты поглощают разб. р-ром H_2O_2. Затем р-р нейтрализуют и осаждают ион SO_4^{2-} избытком титрованного р-ра $BaCl_2$. Избыток $BaCl_2$ определяют добавлением комплексного соединения Zn и двунатриевой соли этилендиаминотетрауксусной к-ты и титрованием р-ром этой соли в присутствии индикатора эриохрома черного Т. Конец титрования определяется по переходу окраски от красной к синей. Нитрат-ион, H_2O_2 и $ZnCl_2$ не влияют на результаты анализа. И. Туторский

61975 П. Синтетические латексы. Хараш, Нюденберг (Synthetic rubber latices. Kharasch Morris S., Nudenberg Walter) [Emulsol Chemical Corp.]. Пат. США 2739136, 2739138, 20.03.56

При эмульсионной полимеризации различных мономеров (в частности, при т-рах от —15° до +25°) с целью получения латексов с высокой устойчивостью и малой вязкостью применяют небольшие кол-ва (0,1—4%) аминоспирта или небольшие кол-ва (0,2—4%) оксиалкил-*трет*-амина, в которых Н аминогруппы замещен ацильным радикалом алифатич. к-ты с 8—24 атомами С, а Н гидроксильной группы замещен ацильным радикалом сульфированной алифатич. поликарбоновой к-ты с 4—8 атомами С (в частности, в виде солей щел. металлов). В качестве мономеров используют стирол и его производные, акрилнитрил, акрилаты, бутадиен, хлоропрен, винилхлорид или их смеси с другими соединениями. Пример. 70 вес. ч. бутадиена и 30 вес. ч. стирола полимеризуют при 2—4° в присутствии 180 вес. ч. дважды перегнанной воды, 1,31 вес. ч. $RCONHCH_2CH(CH_3)OCOCH(SO_3Na)CH_2COONa$ (R — углеводородный радикал олеиновой к-ты) в виде 35% водн. р-ра, 0,24 вес. ч. сульфола В-8, 0,1 вес. ч. гидроперекиси изопропилбензола и активирующей группы в составе 0,4 вес. ч. $Na_4P_2O_7 \cdot H_2O$, 0,176 вес. ч. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,4 вес. ч. декстрозы и 0,1 вес. ч. KCl; конверсия мономеров 85% за 14,5 час. А. Лебедев

61976 П. Способ активации и образование сложных эфиров на поверхности тонкоизмельченного кремнезема, содержащего на поверхности силанольные группы. Гобел (Method of activating and esterifying

the surface of finely divided particles of silica having surface silanol groups. Goebel Max T.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2736669, 28.02.56; 2739077, 20.03.56

Полученный любым способом, высушенный силикагель с уд. поверхностью частиц ~25 *м²/г*, более 85% которого имеют —SiOH-группы, нагревают для активации последних при 300—800°. Полученный силикагель охлаждают без доступа влаги и еще горячий заливают первичным или вторичным спиртом с ф-лой ROH, где R — углеводородный радикал, с 2—18 атомами C, так, чтобы не происходила термич. деструкция спирта. Р-цию с низшими спиртами проводят под давлением. Общее содержание влаги в реакционной смеси ≤3 вес. %. Аналогично идет р-ция со спиртом с ф-лой $X(CF_2)_n$-CH_2OH, где X — F или H и $n = 1—17$, при т-ре от 100° до т-ры термич. разложения спирта, при содержании влаги ≤5 вес. %. Силикагель в данном случае (уд. поверхность 1—900 *м²/г*) активируют при более низкой т-ре. Р-цию образования сложного эфира можно вести до образования гидрофильного или гидрофобного силикагеля. Последний особенно ценен как наполнитель для каучука, обеспечивающий низкое водопоглощение. Фторсодержащие производные применимы в качестве загустителей при изготовлении смазок из фтороуглеродных масел и наполнителей для фторсодержащих, силиконовых и других полимеров. В. Кулезнев

61977 П. Смесь полихлоропрена и акриловых каучуков для крепления акриловых каучуков к другим материалам. Оуэн (Blend of polychloroprene and acrylic synthetic rubbers for adhering acrylic rubbers to other materials. Owen Harold P.) [B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2742942, 24.04.56

Адгезив (А) для крепления боковин покрышек из полиакрилатов к каркасу из НК или бутадиенстирольного каучука представляет собой однородную смесь 80—20 вес. ч. (или 70—50) полихлоропрена и 20—50 вес. ч. (30—50) каучукоподобных полиакрилатов. Полихлоропрен может быть неопреном типов GN, KN, I, GR-M и GR-M-10, полимером 2,3-дихлорбутадиена-1,3 или сополимером хлорбутадиена-1,3 с изопреном, бутадиеном-1,3, стиролом, акрилнитрилом и др. Полиакрилаты — полимеры эфиров акриловой к-ты с общей ф-лой $CH_2{=}C(R_1) — COOR_2$, где R_1 — H, CH_3, C_2H_5, R_2— CH_3, C_2H_5, C_4H_9 или их сополимеры с 5—10 вес. % хлорсодержащих мономеров (хлорэтилвиниловые эфиры) полимеризованные в блоке или водн. эмульсии. А в твердом виде или р-ре наносят на невулканизованные слои покрышек и затем всю систему вулканизуют в прессе. Красители не влияют на адгезионную способность А. Пример: на вальцах готовят смеси (1 *мм* толщины) (в вес. ч.): 1) неопрен GN 100; ZnO 90; стеариновая к-та 0,5; пластификатор 50; жженая магнезия 2; Zn-соль каптакса 0,2; ультрамарин синий 0,15 и 2) каучукоподобный сополимер 95% этилакрилата и 5% хлорэтилвинилового эфира 100; ZnO 20; TiO_2 55; стеариновая к-та 2; высокоплавкий синтетич. воск 1; триэтилентетрамин 2; ультрамарин синий 0,15. Затем на вальцах смешивают равные кол-ва этих смесей и получают лист толщиной 0,5 *мм*. В. Шершнев

61978 П. Метод изготовления слоистого, пушистого, ячеистого каучукового листового материала. Булл (Method for making laminated tufted cellular rubber sheet material. Bull Wilson R.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2739093, 20.03.56

Каландрованные ленты сырой резиновой смеси, содержащей порообразователи, покрывают с одной стороны тальком и газовыделяющим в-вом, напр. $NaHCO_3$, в кол-ве 16,1—43,2 *г* на 1 *м²* поверхности, кладут друг на друга так, что припудренные стороны соприкасаются, пропускают через тиснильный каландр с верхним гравированным валком (узор гравировки обусловливает спрессовывание в отдельных точках) и вулканизуют. Полученные материалы представляют собой ячеистые ленты, узорно скрепленные между собой с крупными воздушными полостями между точками скрепления. Процесс может быть непрерывным: с 3-валкового каландра к тиснильному подают две ленты; которые пропудривают перед входом в зазор каландра; скрепленный слой непрерывно поступает в термокамеру для вулканизации. М. Монастырская

См. также: Химическая технология каучука 62076. Латекс, вязкость 62073. Хлоркаучук 62621. СК 61595, 61984. Силиконовый каучук 62066. Полиизобутилен 60275, 61985. Клеи 62056, 62788. Крепление резины к корду 62020. Прокладки 62606. Защита от коррозии 62621

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

61979. Производство и применение пластмасс. Пейкерт (Die Kunststoffe in der Wirtschaft und ihre Anwendungsmöglichkeit. Peukert Heinz), Industriekurier Wochenausg. Techn., und Forsch., 1956, **9**, № 11, 139—140 (нем.)

Обзор свойств и применения пластмасс, а также роста выпуска пластмасс в США, ФРГ, Англии, Франции, Японии за период 1938—1955 гг. в сравнении с динамикой роста произ-ва цветных металлов. Л. Песин

61980. Состояние и проблемы развития промышленности пластмасс во Франции. Бек (Aspects et problèmes du développement industriel des plastiques en France. Beck Ph.), Rev. gén. méc., 1956, **40**, № 85, 21—28 (франц.)

За 1952—1955 гг. во Франции организованы произ-ва полистирола, полиэтилена, полиуретанов, полиамидов, кумароновых смол, ненасыщ. полиэфиров, силиконов, меламиновых пластиков и этилцеллюлозы. В 1954 г. выпуск пластмасс достиг ~77 000 *т*, в том числе 27 000 *т* поливиниловых, 14 150 *т* фенопластов и 9400 *т* аминопластов. Потребности страны удовлетворяются отечественной пром-стью пластмасс примерно на 80% (алкидные смолы, эпоксидные смолы, фторопласты и поливинилиденхлоридные пластики не производятся). К 1958 г. планируется увеличение выпуска до 150 000 *т*. Л. Песин

61981. Современные высокопрочные пластмассы. Сундквист (Nu är plasten stor och stark. Sundquist Lars), Industria (Stockholm), 1955, **51**, № 12, 50—56, 76 (шведск.)

Приведены выпуск пластмасс в Швеции за 1950—1954 г., состояние произ-ва и применения полиэтилена, полиэфиров, кремнийорганич. полимеров, фторполимеров и эпоксидных смол. Л. Песин

61982. Рост переработки пластмасс. Гейзелер (1955 — Milliardenumsatz der Kunststoffverarbeitung. Geiseler Gernot), Maschinenmarkt, 1956, **62**, № 53, 14—15 (нем.)

Отмечено, что в 1955 г. в ФРГ переработано пластмасс в изделия в ~4 раза больше, чем в 1950 г. (по стоимости ~ в 3,5 раза больше). Л. Песин

61983. Развитие промышленности пластмасс в Новой Англии. Холлис (Development and growth of the plastics industry in New England. Hollis James E., Jr), Plastics Ind., 1956, **14**, № 3, 22—24 (англ.)

Приведены данные о современном состоянии произ-ва пластмасс в штате Массачузетс — центре пром-сти пластмасс в США. Л. Песин

61984. Успехи в области химии высокополимеров. Штёкхерт (Chemische Weiterentwicklung auf

dem Kunststoff-Gebiet. S t o e c k h e r t K.), Gummi und Asbest, 1955, **8**, № 6, 318—319 (нем.)

Обзор. Рассмотрены синтетич. каучуки, сополимеры для получения синтетич. волокон, лаковые смолы, а также пластификаторы для поливинилхлорида. Отмечено получение в лабор. условиях силиконов строения $-Si(R)_2-C_6H_4-Si(R)_2-C_6H_4-$, обладающих высокой хим. стойкостью и теплостойкостью. Начало см. РЖХим, 1957, 20958. Л. Песин

61985. Трубы из пластмасс. Б е й е р (Kunststoffrohre. B e i e r H e l m u t), Gas- und Wasserfach, 1956, **97**, № 4, 129—133 (нем.)

Обзор применения труб из ацетилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы, полиметилметакрилата, полистирола, поливинилхлорида, полиизобутилена, стеклопластиков на основе полиэфирных смол, полиэтилена. Е. Хургин

61986. Пластмассы и химическая промышленность. Я р с л и (Plastics and recent changes in the chemical industry. Y a r s l e y V. E.), Times Rev., Ind., 1955, **9**, № 107, 62 (англ.)

Описаны тенденции комбинирования произ-в пластмасс с произ-вами других хим. продуктов. Л. Песин

61987. Строительные материалы из пластмасс. И и ц у к а (プラスチック建築材料. 飯塚五郎藏), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1956, **29**, № 8, 758—763 (японск.)

Описано применение поливинилхлоридных, поливинилиденхлоридных, полиакриловых и меламиновых смол, а также пластмасс, изготовленных на основе эфиров целлюлозы, для изготовления изделий и материалов, применяемых в строительном деле. В. Иоффе

61988. Применение пленок из пластмасс в садоводстве. Б а з ь е (Les films de matières plastiques en construction horticole. B a z i e r J e a n), Bull. hortic., 1956, **11**, № 2, 42—45 (франц.)

Рассмотрены свойства пленок и описано их применение в оранжерейных конструкциях. Л. П.

61989. Исследование поливинилхлоридных композиций, содержащих полипропиленадипат. Х а с л а м, С к у и р р е л л (The examination of polyvinyl chloride compositions containing polypropylene adipate. H a s l a m J., S q u i r r e l l D. C. M.), Analyst, 1955, **80**, № 957, 871—874 (англ.)

Разработан метод для анализа поливинилхлоридных композиций, содержащих пластификатор полипропиленадипат. Композицию состава (в частях): 100 поливинилхлорида, 30 тритолилфосфата, 30 диоктилфталата, 30 полипропиленадипата, 8 свинцовых белил (в виде пасты 7 : 1), 1 стеарата Ca смешивали на валках 20 мин. при т-ре на переднем валке 160° и на заднем 140°. Измельченный на куски материал экстрагировали 6—7 час. в аппарате Сокслета этиловым эфиром, затем 18 час. метанолом при частоте сифонирования (в теплоизолированном экстракторе) 15—20 раз в час. Экстрагированный продукт растворяли в тетрагидрофуране, поливинилхлорид осаждали при перемешивании этиловым (или лучше метиловым) спиртом, осадок, после отстаивания в течение часа, фильтровали, промывали спиртом и сушили при 60° под вакуумом. Анализ исходного и регенерированного полимеров на содержание хлора, а также сравнение ИК-спектров полимеров показали достаточную точность описанного метода. С. Шишкин

61990. Дугостойкость пластмасс. С п и р с, У и к с т р а н д (Arc resistance of plastics. S p i e r s C. F., W i k s t r a n d W. C.), Prod. Engng, 1955, **26**, № 5, 174—180 (англ.)

Метод определения дугостойкости пластмасс (П), предусмотренный стандартом США (ASTM 495—48T), является в основном только испытанием на действие высоковольтной дуги при небольших токах и характеризует относительную стойкость изоляционных материалов к образованию проводящих мостиков при действии только этого типа дуги. Это испытание не имитирует действия дуги, образующейся при других условиях, напр. при высоких напряжениях и больших токах, при низких напряжениях и больших или малых токах, при постоянном напряжении, а также при наличии загрязнений. В дополнение к испытаниям по ASTM проведены испытания при длительном воздействии дуги, при действии дуги на вращающийся образец, при действии мощной силовой дуги, при действии короны на радиочастотах (3,5 *Мгц*). Кроме того стойкость П к образованию проводящих мостиков определяли капельным методом при воздействии р-ра 2,5 *г* NaCl и 2,5 *г* поверхностно-активного в-ва в 1 *л* воды. Испытаниям подвергали П на основе фенол-, меламино-, мочевиноформальдегидных, алкидных, полиэфирных и диаллилфталатных смол с целлюлозными и минер. наполнителями. Опыты показали, что надежные данные о стойкости П к образованию проводящих мостиков могут быть получены только при испытании различными методами. Приводятся схемы установок и результаты испытаний на дугостойкость по отдельным видам испытаний. С. Шишкин

61991. Современное развитие в области полиэтилена. Г р е й (Recent developments in polythene. G r a y J.), Pract. Plastics, 1955, **6**, № 11, 15—18, 27—30 (англ.)

Описан рост произ-ва полиэтилена (I), его свойства и области применения. Разработан способ получения I в виде сферич. гранул диаметром ~3,2 *мм*, что обеспечивает равномерное питание машин для литья под давлением и выдавливания. Из новых видов I начали применяться облученный и ячеистый I. Для переработки I наиболее широко применяются методы выдавливания и литья под давлением. Новый метод полимеризации этилена (метод Циглера) дает I с большей плотностью, обладающий по сравнению с нормальным I более высокой прочностью на разрыв, большей жесткостью и более высокой т-рой размягчения, что открывает возможности еще более широкого применения I. С. Шишкин

61992. Тенденции в развитии производства полиэтилена. Ф у д з и т а (ポリエチレン工業の動向. 藤田義明), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 8, 26—30 (японск.)

Описаны свойства (хим., физ., электрич. и др.), существующие методы полимеризации этилена (при высоком и нормальном давлении) и основные области применения полиэтилена в США, Англии и Японии. Рассмотрены перспективы развития произ-ва полиэтилена в Японии. В. Иоффе

61993. Полиэтилен. Б е р к Р. Е., С т р е й н Д. Е. (B u r k, S t r a i n). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс, М., Гостоптехиздат, 1956, 211—219

Описаны промышленное развитие (Англия, США, Канада, Франция, Германия, Италия) полиэтилена (I), области применения (пленки, провода и кабели, трубы, формованные изделия, флаконы и др. изделия), производные I (хлорсульфированный I), структура и свойства (мол. вес, степень и характер разветвления), окисление и термич. разложение I. Н. Левкина

61994. Полиэтилен. Переработка и применение. Р е н ф р у (Polythene. Processing and application. R e n f r e w A.), Mach. Market, 1956, № 2881, 19—20 (англ.)

Из всего выпускаемого в Англии полиэтилена ~30% перерабатывается на пленку (для упаковки пищевых продуктов, машиностроительной продукции и для изготовления стратосферных шаров-пилотов), ~30% на кабельную изоляцию, 30% на формованные изделия, ~10% на трубы. Л. Песин

61995. Новый вид полиэтилена. Часть II. Ш у л ь ц, М е н е р т (Ein neues Polyäthylen. Teil II. S c h u l z

Georg, Mehnert Karl, Kunststoffe, 1955, 45, № 12, 589—592, 595 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены стабилизаторы, красители и наполнители для пластмасс, изготовленных на основе полиэтилена («Хостален»), полученного под низким давлением. Описаны переработка их в изделия (прессование в плиты, непрерывное выдавливание, литье под давлением), механич. обработка и применение в быту, в электротехнике, машиностроении, для упаковочной бумаги и др. Часть I см. РЖХим, 1957, 9825. Л. Песин

61996. **Высокомолекулярный полиэтилен.** Клема (Hochmolekulare polyacthylene. Klema Friedrich), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 2, 24—25 (нем.)

Приведены подробные данные по механич., термич., диэлектрич. и оптич. свойствам, газо- и паропроницаемости, а также химстойкости трех промышленных марок полиэтилена с мол. в. 100 000, 500 000 и 1 000 000, полученного при низком давлении. Л. Песин

61997. **Физические и химические свойства хлорсульфированного полиэтилена.**— (Propriétés physiques et chimiques du polyéthylènechlorosulfoné.—), Revêtement et protect., 1955, № 43-44, 49—53 (франц.)

Хлорсульфированный полиэтилен (I) — Гипалон — может обрабатываться на вальцах. В него можно вводить наполнители, растворять в ароматич. углеводородах с получением клеев. I устойчив к действию естественного старения O_3 и агрессивных сред. При 121° частично разлагается с выделением SO_2, при этом пластичность I по Муни и вязкость его р-ров растут. Не гигроскопичен, но взаимодействует с влагой, вызывающей скорчинг. На свету темнеет. Хорошо растворим в CCl_4, тетрахлорэтилене, хлороформе, бензоле, C_6H_5Cl, ксилоле, хлористом тиониле, CS_2. Хуже — в вторичном хлористом бутиле, тетралине, декалине, нитробензоле α-пинене. Нерастворим в алифатич. углеводородах, спиртах и эфирах. Вулканизаты тверже резин, прочность их достигает 246 *кГ/см²*, относительное удлинение 200—600%, модуль при 100% удлинения — до 140 *кГ/см²*. Они хорошо сопротивляются многократным деформациям. Сопротивление раздиру повышается при введении 20% Хайсила. При содержании 10—20% минер. наполнителей морозостойкость доходит до —54—63°. Сопротивление истиранию велико в связи с малым коэф. трения. Н. Лежнев

61998. **Изменение физико-механических свойств полистирола под влиянием эксплуатационных факторов.** Рутовский Б. Н., Шелион А. В., Хим. пром-сть, 1956, № 7, 411—414

Исследованы изменения физ.-мех. свойств производственных образцов полистирола эмульсионного (ПЭ) [содержащего 5% дибутилфталата и 0,2% ламповой сажи] и полистирола блочного (ПБ) под влиянием: атмосферных условий, облучения в везерометре, повышенной и низкой т-ры, а также воды. Исследования показали, что резкое изменение свойств ПЭ и ПБ происходит при выдержке их в атмосферных условиях (совместное действие солнечного света, тепла и влаги), а также при облучении в везерометре; нагревание ПЭ и ПБ при 60° в течение 300 час. относительно мало сказывается на их свойствах, а выдерживание при т-ре —50° в течение 100 час., а также 230 суток в воде практически не отражается на физ.-мех. свойствах ПЭ и ПБ. Л. Песин

61999. **Применение пластмасс в холодильной технике.** Ибр (L'invasion pacifique des matières plastiques dans l'industrie du froid. Hybre R.), Rev. prat. froid, 1956, **12**, № 30, 32—36 (франц.)

Приведена характеристика 8 марок полистирольных пластиков, применяемых в качестве конструкционных материалов для деталей холодильников (дверец для домашних холодильников), и поливинилхлоридного пенопласта, как теплоизоляционного материала. Л. Песин

62000. **Поливиниловые пластизоли и пластигели и их применение в химической промышленности. I.** Женен (Les plastisols et plastigels vinyliques et leurs emplois dans l'industrie chimique. Génin G.), Ind. chim., 1956, **43**, № 464, 80—83 (франц.)

Приведены основные положения по приготовлению дисперсий виниловых смол. Рассмотрены состав и свойства органозолей, состав и свойства пластизолей и пластигелей. Л. Песин

62001. **Поливиниловые пластизоли и органозоли и их применение в химической промышленности. II и III.** Женен (Les plastisols et organosols vyniliques et leurs emplois dans l'industrie chimique. Génin G.), Ind. chim., 1956, **43**, № 467, 184—187; № 471, 308—311 (франц.)

II. Описаны методы применения поливиниловых дисперсий в качестве защитных покрытий и пропиточных составов.

III. Описаны методы получения изделий из пластизолей свободным литьем, маканием, литьем под давлением, методы получения ячеистых поливиниловых материалов (поро- и пенопластов со вспенивателем N,N'-диметил-N,N'-динитрозотерефталамид). Дан обзор применения поливиниловых пенопластов, в частности в качестве кабельной изоляции. Часть I. См. РЖХим, 1957, 62000. Л. Песин

62002. **Первый завод поливинилхлоридных пластиков в Африке.**— (First P. V. C. plastics plant in Africa.—), Industr. Rev. Africa, 1956, **8**, № 5, 71, 73, 75 (англ.)

Описан з-д в Натале по произ-ву винилхлорида из ацетилена, поливинилхлорида, а также переработке поливинилхлорида. Л. Песин

62003. **О стабилизации поливинилхлоридных композиций.** Шевассю (De la stabilisation des mélanges a base de C. P. V. Chevassus F.), Ind. plast. mod., 1956, **8**, № 2, 23—25 (франц.)

Рассмотрено влияние загрязнений ($FeCl_3$, $AlCl_3$) в поливинилхлоридных смолах, пластификаторов, красителей и спец. стабилизаторов на стабильность поливинилхлоридных композиций. Описан один из лучших многокомпонентных стабилизаторов для поливинилхлоридных пластизолей. Л. Песин

62004. **Производство и применение жесткого поливинилхлоридного пластика для изготовления труб методом непрерывного выдавливания.** Моро (Fabrication et emploi du chlorure de polyvinyle rigide spécialement pour l'extrusion des tubes. Moreaux M.), Ind. plast. mod. 1955, **7**, № 9, 11—12; 1956, **8**, № 1, 31—33 (франц.)

Приведены типы жестких поливинилхлоридных пластиков (ПП), применяемых для выдавливания труб. Даны принципы построения рецептур ПП. Описаны технология произ-ва ПП и переработки ПП в трубы и др. профильные изделия на червячных прессах. Л. Песин

62005. **Расчеты водопроводных труб из жесткого поливинилхлоридного пластика.** — (How to design PVC plastic pipe lnes economically.—), Heat., Piping and Air Condit., 1955, **27**, № 12, 114 (англ.)

Даны графики для расчета пропускной способности водопроводных труб из жесткого поливинилхлоридного пластика при заданной величине напора и для расчета напора при заданной пропускной способности. Л. Песин

62006. **Защитные полихлорвиниловые перчатки.** Телегин В. Г., Карамышева В. Г., Хим. пром-сть, 1956, № 7, 434—435

Разработана новая технология изготовления перчаток (П) из поливинилхлорида (I) методом погружения формы (модели) в пасту из I и последующего желатинирования

образовавшейся пленки пасты. Паста из I для изготовления II состоит из (в %): поливинилхлоридной смолы 52, дибутилфталата 43—41 и касторового масла 5—7. Возможно получение II различной толщины: 0,35, 0,5 и 0,75 *мм*. Испытания показали высокую прочность II и хорошую устойчивость их к действию к-т. Срок службы таких II в 3 и более раза длительнее резиновых.

Н. Волкова

62007. Производство грампластинок из поливинилхлорида. Делинь (Chlorure de polyvinyle et fabrication des disques. Deligny J.), Ind. plast. mod., 1956, **8**, № 3, 27—28 (франц.)

Кратко описана технология произ-ва (прямое прессование) долгоиграющих пластинок (25—30 мин.) из композиции на основе сополимера хлорвинила и винилацетата. Отмечено, что в последнее время пром-сть начала изготовлять грампластинки из пластмасс на основе разных типов полистирола методом литья под давлением.

Л. Песин

62008. Предохранительные баллонеты для парусных яхт. Исфординг (Ballonnet de sécurité pour voilier léger. Isphording A.), Ind. plast. mod., 1956, **8**, № 5, 14—15 (франц.)

Описан предохранительный баллонет из поливинилхлоридного пластиката, емк. 150 *л* (вес. 2 *кг*), рекомендуемый для повышения безопасности морского плавания на парусных яхтах.

Л. Песин

62009. Исследование вязкоэластических свойств полимеров. IV. Вязкоэластическое поведение поливинилиденхлорида вблизи температуры хрупкости. Нохара (Studies on the viscoelastic properties of high polymers. IV. Viscoelastic behaviour of polyvinylidene chloride resin near the brittle temperature. Nohara Shigezo), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High. Polym, 1954, **11**, 509—514 (японск.)

Измерены динамич. модуль E_1, вязкость, динамич. потери и статич. модуль $E_{ст}$ в пределах от 110 до —10° для четырех образцов: сополимера (I) винилхлорида и винилиденхлорида и трех видов I (II, III, IV), пластифицированных (5%) *бис*(2-этилгексил)фталатом, алкилацилрицинолеатом и алкилметилрицинолеатом. На этих же образцах изучено влияние термообработки (80°, 8 час.). При добавлении пластификаторов точки перегиба кривых зависимости E_1 и $E_{ст}$ от т-ры смещаются в сторону низких т-р. Эффективность пластификаторов выражается т-рами, при которых вязкость образцов становится максим.: I (13°) < II (19°) < III (6°) < IV (4°). Т-ры хрупкости тех же образцов измеряли на обычном приборе до разрушения образца. Проведен анализ механизма разрушения с использованием моделей Максвелла. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 23256.

Э. Тукачинская

62010. Политетрафторэтилен. Кобаяси (ポリ四弗化エチレンについて○小林節郎), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1956, **29**, № 1, 48—52 (японск.)

Кратко описаны хим. свойства политетрафторэтилена, рассмотрена его переработка в изделия и применение их в машиностроении и хим., электротехнич. пром-стях, а также перспективы развития произ-ва политетрафторэтилена в Японии.

В. Иоффе

62011. Применение альгофлона (политетрафторэтилена) в химической промышленности. Монтагути (L'algoflon (politetrafluoroetilene) applicato nell'industria chimica. Montaguti F.), Materie plast., 1956, **22**, № 1, 25—34 (итал.)

Приведена характеристика альгофлона (политетрафторэтилена), выпускаемого итальянской пром-стью, и описано его применение в качестве материала уплотнительных узлов и арматуры в хим. аппаратуре.

Л. Песин

62012. Получение и применение поливинилпирролидона. Гринфилд (The manufacture and uses of polyvinylpyrrolidone. Greenfield J.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 372, 11—14 (англ.)

Поливинилпирролидон (I), производимый англ. фирмой British. Oxygen Co. Ltd, имеет мол. в. от 10 000 до 100 000; он легко растворим в воде и в ряде органич. р-рителей: хлорированных и фторированных углеводородах, спиртах, полиэтиленгликолях, кетонах, лактонах, низших алифатич. к-тах и нитропарафинах, а также совмещается со многими синтетич. и природными смолами и пластификаторами. Обработкой полиакриловой или дубильной к-тами пленки I можно перевести в нерастворимое состояние, при воздействии щелочей они снова растворяются. Многоатомные фенолы также снижают растворимость пленок. I обладает гигроскопичностью и при 50%-ной относительной влажности имеет содержание влаги ~15%. Полимеризация винилпирролидона производится в водн. р-ре, полимер сушится распылением непрерывным способом и получается в виде тонкого порошка. I применяется при крашении и аппретировании текстильных материалов, в произ-ве косметич. препаратов, в изготовлении аэрозолей, для стабилизации эмульсий, в качестве пленкообразующего материала, в произ-ве моющих средств, зубных паст, в полиграфич. деле, в произ-ве клеев для стекла и металла.

С. Шишкин

62013. Изготовление фенольных и карбамидных смол. Араки (石炭酸樹脂と尿素樹脂をつくろう. 荒木綱男), 科學の實驗, Кагаку-но дзиккэн, Sci. Through. Experim., 1956, **7**, № 1, 16—20 (японск.)

Описано получение в лабор. условиях фенол- и мочевиноформальдегидных смол и рассмотрены р-ции их смолообразования.

В. Иоффе

62014. Свойства и применение ненасыщенных полиэфирных смол. Брунсвиг (Eigenschaften und Verwendung ungesättigter Polyesterharze. Brunswig H. B.), Erdöl und Kohle, 1956, **9**, № 1, 16 (нем.)

Обзор. Кратко описано получение, свойства и применение ненасыщ. полиэфирных смол, а также стеклопластиков на их основе.

М. Альбам

62015. Отверждение ненасыщенных полиэфирных смол при низких температурах. Берндтссон, Турунен (Die Härtung ungesättigter Polyesterharze bei niedrigen Temperaturen. Berndtsson B., Turunen L.), Kunststoffe, 1956, **46**, № 1, 9—14 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследовано влияние на термич., механич., электрич. и оптич. свойства ненасыщ. полиэфирных смол (как ненаполненных, так и стеклопластиков) рода и кол-ва катализатора (К), продолжительности и т-ры процесса отверждения. Испытания проводили в основном с полиэфиром «Soredur H10». Для исследования влияния кол-ва и рода К и ускорителя исследовали 2 системы: 1) паста К CHT (60%-ная смесь из 1-оксициклогексилгидроперекиси-1 с дибутилфталатом) с 6%-ным нафтенатом Co и 2) паста К BT (50%-ная смесь перекиси бензоила с дибутилфталатом) с диметиланилином. Изготовленные образцы испытывали на прочность на изгиб, модуль упругости при изгибе, твердость по Роквеллу и теплостойкость. Исследование влияния времени и т-ры отверждения производили с применением тех же К и ускорителей. Проведенные исследования показали, что К, т-ра и время отверждения оказывают большое влияние на свойства готового продукта и результаты лабор. опытов могут служить отправным пунктом для отработки технологич. процесса.

С. Ш.

62016. Полиэфирные смолы, их свойства и применение. Вон (Polyester resins, their properties and applications. Discussion. Vaughan L. H.), Trans. and J. Plast Inst., 1956, **24**, № 55, 47—52 (англ.)

Дискуссия. См. РЖХим, 1956, 2215.

М. С.

62017. Эпоксисмолы. Ч а р л т о н (Epoxy resins. C h a r l t o n J. R.), Canad. Plastics, 1955, Dec., 31—36, 41 (англ.)

Обзор свойств эпоксидных смол (ЭС). Рассмотрено применение ЭС для лаковых покрытий, клеев, слоистых пластиков, а также в качестве стабилизаторов и литьевых смол. ЭС в перспективе должны найти применение в качестве связующих для пресс-композиций, перерабатываемых литьем под давлением. Применение ЭС в США составляет в настоящее время 11 800 *т* и в 1960 г. проектируется использовать 37 000 *т*. Стоимость смол составляет 1,3—1,75 доллара за 1 *кг*. В. Гринблат

62018. Пластмассовая пленка с прочностью в 1/3 от прочности стали.— (Ce film plastique a une résistance égale au 1/3 de celle de l'acier.—), Emballages, 1955, **25**, № 157, 114—115 (франц.)

Описаны физ.-мех., диэлектрич. и антикоррозийные свойства пленки полиэтилентерефталата и области ее применения. Л. Песин

62019. Применение полиэфирной пленки. Д у ч ч и (Interessanti applicazioni di film in poliestere. D u c c i R.). Elettrificazione, 1956, № 4, Elettrochimica, 30 (итал.)

Описано применение пленки майлар для изготовления высококачественных магнитофонных лент, конденсаторов, сухих элементов, репродукторов. Л. Песин

62020. Фенолформальдегидные смолы. Б о д е н (Résines formaldéhyde-phénol. B a u d i n J a c q u e s), Techn. et applic. pétrole, 1956, **11**, № 122, 4380—4382 (франц.)

Приведены методы получения и отверждения литьевых фенолформальдегидных смол, а также применения фенольных смол в лаковой технике, в качестве клеев, ионитов и др. Кратко описаны резорциноформальдегидные смолы и отмечено, что в настоящее время они находят наибольшее применение для крепления резины к корду в шинной пром-сти. Л. Песин

62021. Водо-, кислотостойкая и электроизоляционная пластмасса «Фенолит». П е т р о в Г. С., П е в з н е р Л. В., Хим. пром-сть, 1956, № 3, 151—153

Получена пластмасса «Фенолит» (Ф) путем совмещения новолачной фенолформальдегидной (I) и поливинилхлоридной (II) смол с добавкой гексаметилентетрамина с гидрофобными минер. и органич. наполнителями. Ф обладает хорошей механич. прочностью (выше, чем у эбонита), тепло-, морозостойкостью, высокими электроизоляционными свойствами, водостойкостью (в 5—6 раз выше, чем у фенолформальдегидных пресс-материалов), кислотностью (в 10 раз выше, чем у К-18-2), а также стойкостью к действию стиральных р-ров. Изделия из Ф при атмосферных воздействиях, а также под действием разб. к-т и воды практически не изменяют своих размеров и электроизоляционных свойств. Ф перерабатывается в изделия методами компрессионного прессования, литья под давлением, профильного прессования. Ф требует время выдержки под давлением на 40—60% меньше, чем К-211-2. Из Ф производят изделия для аккумуляторной пром-сти, пром-сти искусств. волокна, изделия, работающие в условиях тропич. климата, а также опытные партии кислотостойких и водостойких плиток для футеровки аппаратуры, покрытия полов и облицовки стен. Приведены физ.-мех. и диэлектрич. свойства различных марок Ф и пресс-материалов К-18-2 и К-21-22. С. Шишкин

62022. Пластмассы на основе фурфурола и его производных. II. Исследование фенолфурфурольных смол. Синтез фенолфурфурольных смол с избытком фурфурола. И с э ч е с к у, У р с у. III. Влияние технологических условий изготовления фенолфурфурольных пресс-порошков на их текучесть. И с э ч е с к у, Г о л ь д е н б е р г (Mase plastice pe bază de furfurol şi derivati. II. Studii asupra răsinii furfurol-fenolice. Sinteza răşinii furfurol-fenolice cu exces de furfurol. I s ă c e s c u D i m i t r i e A., U r s u V i c t o r i a. III. Influenţa condiţiilor tehnologice de obţinere a prafurilor de presare cu răşină furfurol-fenolică, asupra capacităţii de curgere. I s ă c e s c u D i m i t r i e A., G o l d e n b e r g N i u m a), Studii şi cercetări chim., 1955, **3**, № 3-4, 275—280; 281—292 (рум.; рез. русск., франц.)

II. Получены фенолфурфурольные смолы новолачного типа конденсацией фенола с избытком фурфурола (1 : 2 соответственно) в щел. среде при 120—139° в течение 1—2 час.

III. Исследовано влияние т-ры размягчения применяемой смолы, влажности порошка, т-ры и длительности вальцевания, содержания смолы в порошке, а также условий прессования (подогрева и т-ры прессования) на текучесть фенолфурфурольных пресс-порошков. Часть I см. РЖХим, 1956, 48698. Л. Песин

62023. Мочевиноформальдегидные смолы. Ф а р е н х о р с т (Die Harnstoffharze. F a h r e n h o r s t H e i n z), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 5, 90—93 (нем.)

Обзор методов получения мочевины, формальдегида. Рассмотрены р-ции смолообразования мочевиноформальдегидных смол, в частности отверждения. Приведена характеристика мочевиноформальдегидных смол. Л. Песин

62024. Меламиновые смолы. Т о н с а в а (メラミン樹脂. 樋澤格), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, **7**, № 7, 38—40 (японск.)

Кратко описано получение меламиновых смол, развитие произ-ва их в Японии и основные области применения (обработка бумаги, прессование изделий, для приготовления лаков и красок и др.). В. Иоффе

62025. Меламиновые смолы для пресс-материалов и слоистых пластиков. С а б а т и н и (Resine melaminiche per masse da stampaggio e laminati. S a b a t i n i T.), Materie plast., 1956, **22**, № 3, 187—192 (итал.)

Кратко описаны р-ции смолообразования меламиноформальдегидной смолы. Приведены характеристика основных типов меламиновых пресс-материалов, их физ.-мех., диэлектрич., хим. и прессовочные свойства и применение. Описаны меламиновые смолы для отделочных слоистых пластиков, методы получения и контроля произ-ва слоистых меламиновых пластиков, их основные физ.-мех. и диэлектрич. свойства и их применение. Л. Песин

62026. Полиамид Grilon F35. Ш т и н е р (Eine neue hochmolekulare Polyamid-Qualität: Grilon F 35. S t i n e r W e r n e r), Österr. Plastic-Rundschau, 1956, № 1-2, 14—16 (нем.)

Выпущен пром-стью полиамид Grilon F35 (I) со степенью полимеризации 600—650 и вязкостью расплава 30 000 *пуаз*, вместо соответственно 200—400 и 2000—3000 *пуаз* у обычных типов полиамидов. I перерабатывают в изделия методом литья под давлением (т-ра в цилиндре $\leqslant 280°$, в сопле $\geqslant 220°$) и методом непрерывного выдавливания. Пленки из I выдерживают мокрую стерилизацию при т-ре до 130°. Л. Песин

62027. Успехи химии и технологии полиорганосилоксанов. С и б и л л ь (Les progrès dans la chimie et l'industrie des silicones. S i b i l l e G.), Chimie et industrie, 1956, **76**, № 5, 1047—1059 (франц.; рез. исп., англ.)

Описаны основные положения химии кремнийорганич. соединений, способы получения мономеров и превращения их в полимеры, а также свойства и области применения материалов на основе полиорганосилоксанов. А. Жданов

62028. Упругости пара и летучести пластификаторов. Т и н и у с (Der Dampfdruck und die Flüchtigkeit

der Weichmacher. Thinius Kurt), J. prakt. Chem., 1956, **3**, № 1-2, 50—105 (нем.)

Приведены таблицы упругостей пара при т-рах от 20 до 200° пластификаторов (П) ряда фосфатов, фталатов, эфиров алифатич. дикарбоновых к-т, эфиров жирных к-т, многоатомных спиртов (~40 П). Описаны методы определения летучести П и приведены эксперим. данные по потерям П за счет летучести при 90—100° (в течение суток) и 160—180° (в течение нескольких часов) в свободном состоянии и в составе пластифицированных листовых и пленочных материалов на основе ацетилцеллюлозы и поливинилхлорида. Л. Песин

62029. Определение гибкости композиций из пластических масс на основе расчетов. Бовале, Шизалле (Détermination par le calcul de la souplesse des mélanges plastifiés. Beauvalet C., Chizallet G.), Ind. plast. mod., 1955, **7**, № 2, 35—38 (франц.)

На основе аддитивности действия пластификаторов в смесях выведены ф-лы для определения кол-в пластификаторов в смеси, обеспечивающих совместно величину условного модуля упругости пластифицированного полимера в 125 *кг/см²* при 25°. Приведены примеры использования этих ф-л для различных смесей. Начало см. РЖХим, 1957, 39241. Е. Хургин

62030. Глянцевые пигменты для пластмасс. Гилер (Neue Glanzstoffpigmente für Kunststoffe. Gieler R.), Österr. Plastic-Rundschau, 1956, № 1-2, 12—14 (нем.)

Приведены характеристики новых пигментов (C14, C18, C19, A14, M14, N14, B18), сообщающих пластмассам жемчужноподобный эффект и пригодных для окраски легко ориентируемых пластиков (целлулоида, казеиновых и др.). Применение этих пигментов мало эффективно для поливинилхлоридных материалов, фенопластов; комбинирование их с кислотными красителями не рекомендуется. Л. Песин

62031. Замер температур в мундштуке червячных прессов. Андервуд (The importance of temperature measurement in the extrusion die. Underwood M.), S. P. E. Journal, 1956, **12**, № 1, 43, 51 (англ.)

В общих чертах указаны методы правильных замеров: для т-ры мундштука; для т-ры расплавленной массы. Е. Хургин

62032. Проектирование заводов для производства изделий из пластмасс литьем под давлением. Лейс (Einrichtung von Spritzgußbetrieben. Laeis M. E.), Kunststoffe, 1955, **45**, № 11, 537—540 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

62033. Выбор листового материала для формования под вакуумом. Тейлор (How to choose the right sheet. Taylor D. M.), Canad. Packag., 1956, **9**, № 2, 50, 51, 73, 74 (англ.)

Приведены общие сведения по широкоприменяемым термопластич. листовым материалам (различные эфиры целлюлозы, полистирол, поливинилхлорид, полиэтилен, акрилаты и др.) для формования под вакуумом. Е. Хургин

62034. Вакуум-формование листовых пластмасс. Брундо (Il procedimento di formatura con vuoto delle foglie di materia plastica. Brundo G.), Ingegnere, 1956, **30**, № 1, 45—48 (итал.)

Описаны техника и современное оборудование для вакуум-формования листовых и пленочных термопластов: сополимеров стирола, сополимеров хлорвинила, ацетилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы, полиэтилена, поливинилхлоридного пластиката, жесткого поливинилхлоридного пластика, акриловых полимеров и сополимеров. Л. Песин

62035. Слоистые и структурные пластики. Фабр (Stratifiés et complèxes a base de matières plastiques. Fabre G.), Usine nouvelle, Ed. mens., 1956, fév., **17**, 19—21 (франц.)

Дана характеристика и физ.-мех. свойства стеклопластиков на основе меламиновых, силиконовых, полиэфирных и эпоксидных смол, меламиновых и фенольных текстолитов, меламиновых и фенольных слоистых бумажных пластиков. Описаны сотовые и трехмерные структурные пластики, их методы получения, изготовление изделий из них и области применения. Приведена классифицированная библ. 71 назв. Л. Песин

62036. Механические свойства слоистых пластиков. Ито (On the mechanical properties of reinforced plastics. Ito Katsuhiko), Abstrs Kagaku-kenkyujo hokoku, 1955, **25**, 14—15 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 6090.

62037. Пластики с наполнителями из бумаги. Джан, Станнет (Plastics-paper combinations. Jahn E. C., Stannett V. T.), S. P. E. Journal, 1956, **12**, № 1, 32—34 (англ.)

Отмечено, что произ-во пластиков в сочетании с бумагой в США непрерывно возрастает (приведены цифры), а также совершенствуется технология их произ-ва (применение ВЧ-нагрева, вакуумного формования и формования при низком давлении, нанесение покрытий способом шприцевания). Кратко описаны отдельные методы сочетания бумаги со смолами и свойства полученных материалов. Приведены данные газопроницаемости (к кислороду, углекислоте и водяному пару) пленок этилцеллюлозы, найлона, полиэтилена, поливинилхлорида, поливинилиденхлорида и плиофильма, а также влияния т-ры и относительной влажности на газопроницаемость пленок. С. Иофе

62038. Пластмассы. Хоппе (Kunststoffe. Hoppe P.), VDI Zeitschrift, 1956, **98**, № 11, 503—505 (нем.)

Приведен краткий обзор применения пластмасс, в особенности стеклопластиков, в самолетостроении. Дан перечень основных видов изделий, изготовляемых из стеклопластиков. Библ. 20 назв. С. Иофе

62039. Свойства ненасыщенных полиэфирных смол и роль армированных стеклопластиков. Вейсбарт (Die Eigenschaften der ungesättigten Polyesterharze und die Bedeutung der glasfaserverstärkten Kunststoffe. Weisbart H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 12, 1025—1031 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор. Рассмотрены исходные материалы, свойства, область применения и процессы произ-ва стеклопластиков на основе полиэфирных смол. С. Иофе

62040. Стеклопластики. Уорринг (Glass plastics — fibres and resins. Warring R.), Cemarics, 1955, **7**, № 82, 433—436 (англ.)

Описано произ-во стеклопластиков (СП) на основе фенольных смол, их свойства и области применения, а также СП на основе силиконовых, меламиновых и эпоксидных смол. Описаны различные виды материалов из стекловолокна, применяемых для изготовления СП, преимущества и недостатки связующих для материалов из стекловолокна. Приведены сравнительные физ.-мех. показатели слоистых СП, изготовленных на основе стеклоткани и различных смол (полиэфирных, фенольных, силиконовых, меламиновых, эпоксидных, и фурановых). С. Иофе

62041. Технология склейки стеклопластиков. Каплан (Vital new bonding technique. Mitchell Kapland A.), Plastics Ind., 1955, **13**, № 11, 19—22 (англ.)

Разработан способ изготовления стеклопластиков (СП), по которому можно изготовлять СП с сотовым заполнением из пропитанной хлопчатобумажной ткани, приклеиваемым к наружным пластинам смолой спец. состава, обладающей одинаково хорошими клеящими

свойствами к фенольным и полиэфирным смолам. Сконструирована спец. машина для пропитки больших листов из стеклянной ткани. Описаны крупногабаритные изделия из СП: самоходная баржа длиной 15 *м*, весящая (вместе с двумя дизель-моторами мощностью по 167 *л. с.*) 10,2 *т*; детали кузова самолета длиной ~0,9 *м*, диам. ~0,75 *м* и толщиной 4,7 *мм*, кожух и обтекатель; ящики для льда с теплоизолирующими стенками; бункера для хим. з-дов; баки для пресной воды емк. 5110 *л*, применяемые в морском флоте; транспортные контейнеры, вместимостью до 4 *т* груза. С. Иофе

62042. **Горячая штамповка изделий из стеклопластиков на основе полиэфирных смол. Форни** (Stampaggio a caldo di manufatti in resine poliestere rinforzate con fibre di vetro. Forni F.), Materie plast., 1956, 22, № 1, 35—39 (итал.)

Описана технология (холодное таблетирование заготовок из стекловолокна по форме изделия, сушка заготовок, пропитка смолой под прессом в штампе при небольшой скорости замыкания с последующим отверждением под давл. 20—30 *кг/см*²) произ-ва изделий из стеклопластика состава (в частях): стекловолокна 33, полиэфирной смолы 42, порошкообразного наполнителя 25. Л. Песин

62043. **Применение полиэфирных смол в машиностроении. Бальм** (Les applications mécaniques des polyesters. Balme Jean), Rev. gén. méc., 1956, **40**, № 87, 109—115 (франц.)

Приведены физ.-мех. свойства стеклопластиков на основе полиэфирных смол (ПС), фенопластов и аминопластов с различными наполнителями, а также действие на ПС различных р-рителей и других хим. агентов. Описано влияние наполнителя (характер стекловолокнистого материала, содержания стекла в пластике, ориентации стеклянных волокон) на свойства изделий, полученных на основе ПС. Показано воздействие влаги, атмосферных условий и тепла на стеклопластики. С. Иофе

62044. **Применение армированных стеклопластиков в самолетостроении. Шульц** (Glasfaserverstärkte Kunststoffe für den Flugzeugbau. Schulz R. W.), Luftfahrttechnik, 1956, **2**, № 3, 42—44 (нем.)

Кратко описаны важнейшие свойства стеклопластиков (СП), как конструкционного материала в самолетостроении, а также стекловолокна и указаны основные стекловолокнистые материалы, применяемые для СП. Из трех групп смол (фенольных, полиэфирных и эпоксидных) нашли наибольшее применение при изготовлении СП полиэфирные смолы; основными недостатками которых является значительная усадка (6—8%) при отверждении, воспламеняемость и недостаточно высокая прочность на удар. В Германии разработана полиэфирная смола «Palatal P», обеспечивающая высокую механич. прочность деталей из СП. Фенольные смолы придают СП высокую теплостойкость (до 230—260°) и прочность при длительной эксплуатации; но выделяющиеся при отверждении летучие в-ва снижают качество СП на основе этих смол. Эпоксидные смолы, обладающие ограниченной устойчивостью к воде и недостаточно высокими диэлектрич. свойствами, отличаются, по сравнению с полиэфирными и фенольными смолами, большей прочностью на сжатие, меньшей усадкой (0,5—2,3%), большей адгезией к стеклу и меньшим уд. весом. Благодаря малой усадке СП на основе эпоксидных смол широко применяются для изготовления форм и штампов. Кратко описаны процессы формования СП. Термич. обработка СП после их отверждения значительно повышает прочность изделий. Для этой цели СП на основе фенольных смол нагревают, в зависимости от толщины стенок изделия, при 120—180° в течение 1—10 суток; очень хорошие результаты получаются при более высоких т-рах (до 260°). СП на эпоксидных смолах достаточно обработать в течение нескольких часов при 200°. С. Иофе

62045. **Армированные стеклопластики на основе полиэфирных смол в качестве материала для постройки автомобилей. Винс, Стивенсон, Хеннинг** (Glass-fibre reinforced polyester as a material for vehicle-body building. Vince S. C., Stevenson J. R., Henning A. R.), Sheet Metals Inds, 1956, **33**, № 345, 5—16, 42 (англ.)

Рассмотрены различные виды полиэфирных смол в зависимости от их состава и назначения: низковязкие с высокой и средней реакционной способностью, низковязкие смолы для гибких пластиков, применяемые в качестве пластификаторов, средне- и высоковязкие для ручной выкладки, огнестойкие смолы (самопогашающиеся), теплостойкие, светостойкие, химстойкие, смолы в виде паст с распределенным в них стеклянным волокном. Приведены сравнительные данные о прочности на растяжение, модуле Юнга и уд. весе волокон: стеклянного, асбестового, льняного, терилена, найлона, хлопка, визкозного и ацетатного шелка. Кратко описаны процессы изготовления отдельных частей кузова и шасси автобуса и указаны факторы, определяющие механич. прочность стеклопластиков (I). Даны веса и стоимости деталей кузова, изготовленных из I и алюминия. Приведены физ.-мех. характеристики слоистых I, изготовленных с применением различных стекловолокнистых материалов (ровница однонаправленная, стеклоткань, тканая ровница, стекломаты из нарезанного волокна). Для сравнения даны те же показатели для полиэфирной смолы без наполнителя. Приведена дискуссия. С. Иофе

62046. **Баллоны из стеклопластиков для сжатого воздуха. Мейпс** (High-pressure air in reinforced plastics bottles. Mapes Daniel), Mod. Plast., 1955, **33**, № 2, 137, 139 (англ.)

Для самолетов и наземных видов транспорта с 1947 г. производились опыты по изготовлению сферич. баллонов из стеклопластиков (I) для сжатого воздуха. В результате разработан способ получения баллонов, имеющих одинаковую емкость и такие же характеристики, как и стальные, при снижении веса на 40%. В качестве оправки для формования баллона из I применяется пустотелый шар из легкоплавкого металлич. сплава, имеющий наружную выводную трубку. На этот шар наносится резиновая оболочка, поверх которой наматывается при помощи спец. станка пропитанная эпоксидной смолой стеклянная ровница; по окончании намотки изделие помещают в печь для отверждения. Затем металлич. оправка выплавляется нагнетаемым внутрь паром, причем резиновая оболочка остается приклеенной к внутренней поверхности баллона из I. Эти баллоны испытывали на внутреннее гидравлич. давление, превышающее в 1,5 раза рабочее, т. е. при 315 *кг/см*², а также на разрушающее давление — при 469 *кг/см*². Кроме того, проводятся испытания на устойчивость нагнетанием в баллон воздуха при давл. 210 *кг/см*² и снятия давления до нуля через каждые 8 мин.; баллон должен выдерживать не менее 20 000 таких циклов до разрушения. Баллоны из I изготовляются емкостью от 820 до 41 000 *см*³. С. Иофе

62047. **Применение плит, изготовленных из стеклопластиков на основе полиэфирных смол, в качестве строительного материала. Сато** (建築材料としてのポリエステル化糖板 佐藤秀雄), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 5, 42—45 (японск.)

Приведены физ. и механич. свойства полиэфирных смол (I), плит из стеклопластиков, изготовленных на основе I, и указаны области применения плит (строи-

тельный материал). Кратко изложено применение **I** для изготовления клеящих в-в. В. Иоффе

62048. Пенопласты из полистирола.— (Le Polystyrène cellulaire.—), Rev. gén. froid., 1956, **33**, № 3, 299—303 (франц.)

Обзор. Описаны история произ-ва, свойства и области применения. В. Гринблат

62049. Применение пенопласта из мочевиноформальдегидной смолы в качестве имитации снега. Борселли (Resina ureica espansa per neve nel film «Guerra e Pace». Borselli A.), Materie plast., 1956, **22**, № 4, 253—257 (итал.)

Описано применение мочевинного пенопласта в зимних кадрах фильма «Война и мир», снимаемого в Италии. Л. Песин

62050. Ионообменные смолы (Les résines échangeuses d'ions. X. R.), Techn. mod., 1956, **48**, № 1, 18—19 (франц.)

Обзор работ, опубликованных за 1953—1955 гг., по синтезу ионитов разных типов и применению их для деминерализации воды, очистки сточных вод от радиоактивных загрязнений, фенола и др., регенерации ценных в-в, использованию в сахарном произ-ве и органич. химии. Библ. 37 назв. Л. Песин

62051. Ионообменные смолы в лаборатории.— (Las resinas intercambiadoras de iones en el laboratorio.—), Industria y química, 1955, **17**, № 8, 474—479 (исп.)

Обзор. Описаны ионообменные смолы (катиониты, аниониты) с указанием активных групп и областей применения. Н. С.

62052. Селективные ионообменные смолы из полистирола. Парриш (Selective ion-exchangers from polystyrene. Parrish J. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 7, 137 (англ.)

Приведены данные об ионообменных смолах (ИО), полученных из трехмерного полистирола (**I**). **I** получают в виде шариков сополимеризацией стирола с 2% дивинилбензола. Для введения в полистирол алифатич. тиольных групп, последний хлорметилируют при кипячении водн. р-ром тиомочевины (60% от веса полимера). Полученную смолу гидролизуют щелочью и получают трехмерный политиолметилстирол (**II**). **II** можно применять для выделения металлов, образующих меркаптиды, из смесей с другими металлами. Для получения ИО, содержащих As, **I** нитруют, восстанавливают, диазотируют и по р-ции Барта превращают в смолу (**III**), содержащую 14—16% As; **III** абсорбирует катионы при pH выше 3. При pH 2 **III** не абсорбирует Zn, Ca и Mg, а Th поглощает в небольшом кол-ве. Полистирол-(4-*азо*-5)-8-оксихинолин (**IV**) получают действием 8-хинолина на диазотированный полиаминостирол. При pH 2—3 **IV** сильно адсорбирует Cu, Ni, Co; ионы меди сильно поглощаются из р-ров хлоридов при pH 0,5—1,5. При pH ниже 1,5; 2,0; 2,8; 4,0 и 4,8 не поглощаются Zn, Mn, Al, Mg, Ca соответственно. С. Виноградова

62053. Применение ионитов. Арден (Applications of ion exchange resins. Arden T. V.), J. Roy. Inst. Chem., 1956, **80**, March, 122—132 (англ.)

Описаны история развития и применение ионитов для очистки глицерина, сахарных сиропов, в процессе анодирования и хромирования, очистки соляной к-ты, улучшения качества вина, очистки стрептомицина, извлечения урана из руд и др. Л. Песин

62054. Основы склеивания и этикетирования (при помощи высокомолекулярных соединений и др.). Бартуш (Die Grundlagen des Klebens und Etikettierens. Bartusch W.), Allgem. Papier-Rundschau, 1956, № 23, 1193—1194, 1196—1198, 1200, 1202—1203 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 32476.

62055. Применение синтетических смол для изготовления клеящих веществ. I. Окицу (プラスチックスの種類と接着剤に對する應用. 第1回.沖津俊直), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 5, 27—32 (японск.)

Рассмотрены строение и применение термопластич. (поливинилацетата, поливинилбутираля, поливинилового спирта, полиакрилата, полиамидов, нитроцеллюлозы, кумароninденовых) и термореактивных (мочевинных, меламиновых, фенольных, резорциновых, эпоксидных, полиэфирных) смол для изготовления клеев. Приведена таблица хим. и физ. свойств клеев и области их применения. В. Иоффе

62056. Клеящие вещества специального назначения. Сибадзаки (特殊接着劑. 芝崎一郎), 木材工業, Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, **11**, № 4, 36—39 (японск.)

Рассмотрены клеящие в-ва, изготовленные на основе казеина и каучукового латекса (торговая марка «Casco NT-442»), поливинилформаля и фенольных смол («Redux»), поливинилбутираля и фенольных смол («Cycleweld 55—9» и «Cycleweld 55-10S»; «Cemedine»), а также на основе эластомеров из фенольных смол и нитрильного каучука («PA-101», «Plastilock-605», «EC-1245»), применяемые для склеивания металла с деревом. Приведена их характеристика и способы применения. В. Иоффе

62057. Склейка металлов. Дьенеш — Холло, Вавчо (Fémragasztás. Gyenesné Holló Mária, Vancsó Gyuláné), Gép, 1956, **8**, № 1, 36—40 (венг.)

Обзор смол и характеристика ряда марок эпоксидных клеевых смол «аралдит» (типы 1, XV, 101 и 102), редукс, десмоколл Н и полиэфирной смолы венгерского произ-ва «поликон Н1», которую используют для контактной склейки при нормальной или несколько повышенной т-ре. Время отверждения для «поликон Н1» при 20° 10—24 часа, при 30—35° 6—8 час. Средняя прочность клеевого шва 120 *кГ/см*². Библ. 17 назв. Л. Песин

62058. Синтетические смолы, применяемые в качестве клея в дерегообрабатывающей промышленности. Бакаи (A faiparban használt mügyanta-ragasztókról. Bakay István), Faipar, 1956, **6**, № 7, 189—191 (венг.)

62059. Свойства клеящих веществ, применяемых для склеивания дерева. Ногути (木材用接着劑の性質一覽表. 野口美保子), 木材工業, Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, **11**, № 4, 46—48(японск.)

Приведена таблица торговых марок клеев, их составных компонентов, р-рителей, отверждающих агентов, т-р, времени отверждения и других свойств. В. Иоффе

62060. Мочевиноформальдегидные продукты конденсации как клеи и связующие в деревообрабатывающей промышленности. Хаген (Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate als Leime und Bindemittel in der holzverarbeitenden Industrie. Hagen Gustav), Kunststoffe, 1956, **46**, № 2, 55—58 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Кратко описано развитие применения мочевиноформальдегидных смол (**I**) для клеев. Рассмотрены механизм мочевиноформальдегидной конденсации, вопросы подбора отвердителей, жизнеспособности клеев на основе **I**, т-ры и длительности прессования. Дан обзор спец. клеев на основе **I**, выпускаемых пром-стью. Л. Песин

62061. Мочевиноформальдегидные смолы в деревообрабатывающей промышленности. Аванцини (Le resine ureiche nell'industria del legno. Avanzini Luciano), Ind. legno, 1956, **8**, № 2, 27—29 (итал.)

Популярно описан метод получения мочевиноформальдегидных смол и дана подробная характеристика каурита, применяемого для склеивания древесины. Отмечено, что жидкий каурит стабилен ⩽120 суток, порошкообразный ⩾360 суток. Л. Песин

62062. О приготовлении смоляного клея для фанерования мебели. Морушкин Г. В., Деревообрабат. пром-сть, 1956, № 7, 19—20

Для усовершенствования процесса фанерования и улучшения качества изделий разработан и освоен мочевиноформальдегидный клей МФК (I), применяемый для фанерования мебели. Уд. расход сырья на 1 *кг* клея (в *кг*): мочевины 0,41, формалина (40%-ного) 0,82, катализатора 42%-ного NaOH 0,0039—0,0041. Отверждение производят с 0,8—1,3% NH_4Cl от веса смолы; оптимальное содержание сухого остатка в I 55—65%. Процесс фанерования облицовочной фанерой или березовым шпоном толщиной до 1,15 *мм* при применении I ускорен в 12—15 раз по сравнению с фанерованием на костномездровых клеях, время выдержки под прессом составляет 4—5 мин. вместо 4—5 час.; выдержка после распрессовки до последующей обработки деталей сокращена до 1—2,5 часа. Л. Песин

62063. Вспененные карбамидные смолы. Плотникова Г. Н., Деревообрабат. пром-сть, 1956, № 12, 5—8

Описано преимущество механич. вспенивания карбамидной смолы перед воздушным. Пена при этом получается более устойчивой, мелкоячеистой структуры; устойчивость пены повышается при введении NH_4Cl в кол-ве, понижающем pH до 5—6. Как показала заводская практика, применение вспененных карбамидных смол позволяет сократить расход смол примерно на 15%. Л. Песин

62064. О клееных древесных строительных материалах. Нисканен (Liimatuista puurakenteista. Niskanen Erkki), Paperi ja Puu, 1955, **37**, № 3, 61—68, 70 (финск.; рез. англ.)

Даны преимущества и недостатки клееных древесных строительных материалов и их применение в опорных конструкциях. Описаны преимущества и недостатки клеев (резорциновых, фенольных и казеиновых), применяемых для склейки деталей. М. Тойкка

62065. Потери в весе органических изоляционных материалов. Реймер (Substanzverluste organischer Isolierstoffe. Reimer C.), Kunststoffe, 1956, **46**, № 4, 149—154 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Потери в весе в процессе термич. воздействия определяли на пленках различных лаков, нанесенных на стеклоткань общей толщиной 0,18—0,25 *мм*, на пробах изоляционных материалов в лодочках для взвешивания и на материалах бо́льшей толщины. Образцы подвергались старению при 100, 120, 140, 175 и отчасти 200° до 16 недель, взвешивание образцов производили через 1, 2, 4, 8 и 16 недель (иногда в начале старения — чаще). Испытаниям подвергали модифицированные маслами фенольные и алкидные лаки, полиэфирную смолу (в том числе с добавкой 25% стирола), алкидные смолы, касторовое масло. Установлено, что потери в весе во времени, за исключением случаев сильного поглощения O_2, имеют степенную зависимость. Кривые потерь в весе могут быть разделены на 2 части: в первой сравнительно короткой части потери объясняются испарением влаги, мономерных составных частей, пластификаторов, остатков р-рителей и продуктов, выделяющихся при конденсации. Вторая часть кривой характеризует потери за счет отщепления низкомолекулярных составных частей в результате термич. и окислительного воздействия. Потери в весе дают хорошее представление о термич. стойкости органич. соединений. Однако по этим данным нельзя непосредственно заключить о длительной нагревостойкости электроизоляционных материалов и при их практич. применении следует учитывать изменение других свойств, в особенности необратимые изменения под действием нагрева. С. Шишкин

62066. Литые смолы для изоляции и защиты электронного оборудования. Лаукс (Casting resins insulate and protect electronic components. Loucks H. L.), Mater. and Methods, 1956, **43**, № 2, 90—94 (англ.)

Описаны преимущества и недостатки компаундов, применяемых при заливке и герметизации электронного оборудования, а также свойства полиэфирных и эпоксидных смол как с наполнителями, так и без применения для низкочастотного оборудования. Описаны свойства компаундов типа эластомеров (полисульфиды, силиконовые каучуки) и герметизирующих составов с малым уд. весом (полиизоцианатные и полистирольные пенопласты). Приведены типичные наполнители для компаундов: слюда, кремнезем, тальк, $CaCO_3$, асбест, кварц, стекло, Al_2O_3, металлич. порошки, инфузорная земля, аэрогель и т. д. В процессе отверждения компаунда должна тщательно контролироваться экзотермичность р-ции, так как при большом выделении тепла может произойти растрескивание изделия, а при малом — неполное отверждение. С. Шишкин

62067. Применение литьевых смол в качестве электроизоляционных материалов. Рендбю (Forskellige anvendelser af støbeharpixer som elektrisk isolationsmateriale. Rendby P.), Ingeniøren, 1956, **65**, № 6, 154—155 (датск.)

Приведены подробные характеристики литьевых эпоксидных смол, полиэфирных смол и их смесей. Описаны примеры заливки эпоксидных смол в изделия (трансформаторы и др.). Л. Песин

62068. Применение рильсана в электротехнике. Дюмон (Applications du rilsan dans l'electrotechnique. Dumon R.), Ind. plast. mod., 1956, **8**, № 1, 1—4 (франц.)

Из всех известных типов полиамидов рильсан обладает наименьшим водопоглощением и наилучшими диэлектрич. свойствами (уд. объемное сопротивление 10^{14}, после 24 час. выдержки в воде 10^{13}, электрич. прочность при толщине 3, 0,5 и 0,1 *мм* соответственно 17, 40 и 64 *кв/мм*, $\text{tg}\,\delta$ при 1000 *гц* 0,03) при вполне удовлетворительной механич. прочности (предел прочности при разрыве 6—7 *кГ/мм*^{2}, удлинение при разрыве 60—200%, предел прочности при сжатии 8—11 *кГ/мм*^{2}). Рильсан применяют для кабельной изоляции, в радиотехнике и др. Л. Песин

62069. Свойства коллекторного миканита, изготовленного на разных связующих составах. Эпштейн Л. А., Вестн. электропром-сти, 1956, № 8, 23—27

Испытывали образцы коллекторного миканита, изготовленного с применением связующих: глифталевой смолы (ГС), шеллачного лака (ШЛ 7%-ного), клея БФ-4 (3%-ного), меламино-глифталевого лака (МГЛ 8%-ного) и неорганич. связующего — аммофоса (А 15%-ного). Миканит на ГС изготовляли сухим башенным способом, на ШЛ и БФ-4 — мокрым башенным способом, на МГЛ и на А — способом ручной клейки. Испытания образцов показали, что по допускам по толщине полностью соответствуют ГОСТ 2196-54 миканиты на ГС, ШЛ и БФ-4, наибольший разброс по толщине показал миканит на А. Наименьшую гигроскопичность и водопоглощаемость показал миканит на А, наибольшую — МГЛ, остальные образцы мало отличались между собой. При испытании на усадку лучшие результаты дали образцы на ШЛ и БФ-4, худшие (значительное вытекание смолы) — на ГС и МГЛ, образцы на А давали большую усадку. При длительном прогреве при 200° наибольшие потери в весе дали миканиты с ГС и МГЛ (до 70—80% от веса смолы). Прочность на разрыв после старения при 200° наиболее резко снизилась у миканита с ГС. У него же в большей степени, чем у других миканитов, снижалась электрич. прочность при термич. старении и при увлажнении.

На основании проведенных испытаний рекомендуется расширение выпуска миканита на А, как наиболее теплостойкого, для обеспечения им всего выпуска электрич. машин нагревостойкого исполнения. Миканит на ГС рекомендуется применять для всех мелких и средних машин нормального исполнения. При применении миканита на ГС в машинах повышенной нагревостойкости, тяговых, крановых или крупных машинах рекомендуется его предварительная термообработка для уменьшения вытекания смолы при запрессовке коллекторов. С. Шишкин

62070. Плиточный пенопласт «пиатерм». Вебер (Dämmschaumstoff «Piatherm». Weber Hermann), Bauzeitung (DDR), 1956, **10**, № 3, 81—86 (нем.)

Кратко описана технология произ-ва пенопласта «пиатерм» (I) на основе мочевиноформальдегидной смолы. Даны уд. теплопроводность I от —20° до +50° при разной влажности; зависимость прочности на сжатие I от влажности материала и зависимость равновесной влажности I от относительной влажности воздуха. Описано применение I как теплоизоляционного материала. Л. Песин

62071. Правильная конструкция изделий из пластических масс — залог успеха в их применении. Бишофф (Kunststoffgerechte Konstruktion als Wegbereiter der Kunststoffanwendung. Bischoff Herbert), Plaste und Kautschuk, 1956, **3**, № 1, 17—19; № 7, 164—165 (нем.)

Для избежания ошибок в конструировании изделий из пластмасс приведены примеры неправильных и правильных конструкций различных деталей из термореактивных и термопластичных материалов. Дискуссия. Е. Хургин

62072. Электронная сварка и конфекция. Блон (Soudure électronique et confection. Blond J.), Ind. plast. mod., 1956, **8**, № 3, 1—5 (франц.)

Описаны технология и оборудование для ВЧ-сварки дождевых плащей и спецодежды из поливинилхлоридного пластиката. Приведены данные по длительности сварки отдельных заготовок и подбору моделей сварочных машин для отдельных операций. Л. Песин

62073. Образование конденсационной воды при высокочастотном подогреве. Мейкснер, Флемминг (Die Kondenswasserbildung bei der HF-Vorwärmung. Meichsner Horst, Flemming Peter), Wiss Z. Techn. Hochschule Dresden, 1955—1956, **5**, № 2, 323—326; Plaste und Kautschuk, 1956, **3**, № 8, 182—184 (нем.)

При ВЧ-подогреве фенольных пресс-материалов, производимом при более высоких т-рах, на верхнем электроде наблюдается образование осадка конденсационной воды (КВ). Для исследования проведены опыты с аппаратом ВЧ-подогрева мощностью 2 *квт*, с частотой 27,12 *Мгц* ±0,6%, типа НРК 202—03 и пресс-материалом типа 31 ($\mathrm{tg}\,\delta=0{,}1$) при весе таблеток от 67,5 до 270 *г*. В первой серии опытов исследована зависимость между величиной воздушного зазора, т-рой и временем подогрева. При этом результаты отличались от данных, полученных ранее при аналогичных опытах Гуцетти (Mod. Plastics, April, 1949). Вторая серия опытов служила для колич. определения КВ, осаждавшейся на верхнем электроде. Если кол-во воды во время процесса подогрева составляло 100 *мг*, нужно было считаться с образованием дуги, поэтому зависимости между величиной таблетки и кол-вом образовавшейся воды нельзя было установить, хотя с увеличением веса таблетки несомненно нужно было ожидать увеличения кол-ва КВ. Было также установлено, что при нагревании верхнего электрода до 90° кол-во образовавшейся КВ может быть ограничено допустимыми пределами. Опыт продувания струи воздуха между электродами для удаления образующихся паров воды не дал ожидаемых результатов. С. Шишкин

62074. Аппараты для ВЧ-сварки. Пти, Годен (Outillages pour soudure haute fréquence. Petit J., Godin R.), Ind. plast. mod., 1956, **8**, № 2, 16—17 (франц.)

Описаны методы изготовления цилиндрич. туб путем сварки пленочного поливинилхлоридного пластиката (двухступенчатая сварка) или трубок (одноступенчатая сварка). Рассмотрены: влияние повышения т-ры электродов на качество сварки, причины появления перенапряжений в тубах. Описаны конструкции электродов с охлаждающими каналами и отмечено, что путем изменения формы электродов можно сваривать тубы тетраэдрич. формы. Л. Песин

62075. Печатание на пленках из полиэтилена. Круг (Vom Druck auf Polyäthylen. Krug Rudolf), Verpackungsrundschau, 1956, **7**, № 11, 588—589; Allgem. Papier-Rundschau, 1956, № 1, 27—28 (нем.)

Описаны методы подготовки (растяжение, хлорирование, нагревание, облучение электронами, обработка в ванне спец. состава) полиэтиленовой пленки к печатанию. Л. Песин

62076 К. Химическая технология пластических масс, смол, каучуков, клеев и волокон. Шилдкнехт (Polymer processes: chemical technology of plastics, resins, rubbers, adhesives and fibers. Ed. Schildknecht Calvin Everett. New York—London, Interscience, 1956, xvii, 914 pp., ill., 7 Ł. 16 sh.) (англ.)

62077 К. Пластмассы. Справочник. Пабст. Перев. с нем. (Tworzywa sztuczne. Poradnik. Pabst Franz. Przekł z niem, Warszawa, Państw. Wydawn. Techn, 1955, 334 str. 26 zł.) (польск.)

62078 П. Способ получения дисперсий полиэтилена. Спиндлер, Ширмессер (Process for the production of a dispersion of polyethylene. Spindler W., Scheermesser W.). Англ. пат. 726668, 23.03.55

Дисперсию полиэтилена получают растворением последнего в органич. р-рителе, который растворяет полиэтилен только при нагревании (напр., бензин с т. кип. 120—140°, трихлорэтилен или C_6H_6); р-р охлаждают, диспергируют образовавшийся гель в другом органич. р-рителе, смешивающимся с первым (напр., *изо*-C_3H_7OH, $HOCH_2$-CH_2OH или $CH_3COC_2H_5$), механически отделяют большую часть р-рителя (фильтрованием, также с отсасыванием или центрифугированием) и добавляют третий р-ритель, смешивающийся с дисперсией (напр., бензин или CH_3OH). З. Нудельман

62079 П. Обработка хлорсульфированных углеводородов. Брондайк, Мак-Алеви (Treatment of chlorosulfonated hydrocarbons. Brondyke Willis F., McAlevy Ambrose) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канадск. пат. 516509, 13.09.55

Для удаления газообразных Cl_2 и SO_2 и отделения HCl от р-ра хлорсульфированных углеводородов в CCl_4 через р-р при 60—85° (77—85°) и давлении ниже атмосферного (0,14—0,54 *ата*) пропускают пары CCl_4 и затем абсорбируют Cl_2 и SO_2 жидким CCl_4 при 25—40°, взятым в кол-ве, недостаточном для абсорбции HCl; неабсорбированные пары содержат при этом HCl и увлеченные Cl_2 и SO_2. Такой обработке подвергают р-р хлорсульфированного полиэтилена в CCl_4, имеющий вязкость, в зависимости от т-ры и конц-ии полимера, 50—800 *спуаз*. В. Кельцев

62080 П. Диолефинмоноолефиновые смолы (Diolefin-monoolefin resins) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 723701, 9.02.55

Смолоподобные сополимеры получают сополимеризацией 50—70% диолефина (бутадиена, изопрена, диметилбутадиена, пиперилена, диметаллила или аллоцимена) с 30—50% моноолефина (диизобутилена, пропилена, *н*- и изобутилена, *н*- и изопентана, гексена, гептена и октена) при 16—51° и давл. 2—3,5 *ат* добавлением р-ра катализатора типа Фриделя — Крафтса ($AlCl_3$, $AlBr_3$, хлорбромид Al, двойная соль хлорида и алкоксида Al, BF_3, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, UCl_3) в инертном р-рителе (CH_3Cl, C_2H_5Cl, CS_2, CH_2ClCH_2Cl, $CHCl_3$). Катализатор добавляют в течение процесса полимеризации до конверсии 60—80%. З. Нудельман

62081 П. Способ получения сополимеров стирола. Олингер (Verfahren zur Herstellung von Styrolmischpolymerisaten. Ohlinger Helmut) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 937018, 19.01.56

Сополимеризацию стирола и α-метилстирола производят под небольшим вакуумом в атмосфере инертных газов, напр. под N_2, с применением смеси перекисных инициаторов с различными т-рами их оптимального действия. Полученный сополимер обрабатывают с целью удаления низкомолекулярных примесей, напр., вакуумированием. Сополимеры имеют т. размягч. >100°. Изделия из них прозрачны и при кипячении в воде в течение 1 часа не претерпевают заметной деформации. Напр., в полимеризатор, снабженный трубой для ввода N_2, помещают (в вес. ч.) 595 стирола, 105 α-метилстирола, добавляют 1,4 перекиси бензоила и 1,4 перекиси *трет*-бутила. Аппарат продувают N_2, нагревают до 60° и при этой т-ре с помощью регулировочного устройства устанавливают давл. 80 *мм* рт. ст. (при этом смесь слегка кипит и сама перемешивается). Давление и т-ру повышают через определенные интервалы и при общей продолжительности полимеризации 132 часа доводят к концу до 180° и 450 *мм* рт. ст. Полученный полимер выдавливают в пластич. состоянии из полимеризатора и размалывают в тонкий порошок, который вакуумируют 30 час. при 120—130° и давл. 5—10 *мм* рт. ст. Порошок при этом лишь слабо спекается. Выход полимера 94—96%. Он имеет т. размягч. 105° и константу Рикенгера 66,5, соответствующую мол. весу ~150 000—160 000. М. Альбам

62082 П. Способ получения сополимеров винилгалогенида с другим способным к полимеризации органическим соединением. Напс, Кондо (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten aus Vinylhalogenid mit einer anderen polymerisierbaren organischen Verbindung. Naps Marguerite, Condo Fred Elmer) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 944996, 28.06.56

Способ получения сополимеров винилгалогенида (I), предпочтительно винилхлорида, с другим способным к полимеризации органич. соединением, содержащим полимеризуемую группу >C=C<, отличается тем, что I нагревают в жидкой среде, в которой полимер I нерастворим, в присутствии перекисного катализатора полимеризации, до практически полного исчезновения из реакционной смеси I, после чего добавляют другое способное к полимеризации органич. соединение и продолжают полимеризацию; при этом в первой стадии полимеризацию I можно проводить в присутствии другого полимеризуемого органич. соединения, образующего сополимер с I; это в-во может быть идентично или неидентично с органич. соединением, добавляемым после практически полного исчезновения из реакционной смеси мономерного I. Напр., 100 ч. винилхлорида добавляют к смеси 400 ч. воды, 0,5 ч. лаурилсульфата Na, 0,5 ч. NaOH и 0,9 ч. $K_2S_2O_8$ и нагревают до 40°. После 80%-ной конверсии винилхлорида остаток его удаляют из сосуда, с помощью N_2, не содержащего O_2, в реактор передавливают 20 ч. винилацетата, освобожденного от O_2, и заканчивают полимеризацию при 35°. Сополимер отделяют вымораживанием; он обладает хорошей гибкостью и, кроме того, многими положительными свойствами поливинилхлорида, которыми не обладают обычные сополимеры, содержащие 20% винилацетата. В других примерах аналогично получают сополимеры с метилметакрилатом, акрилонитрилом и винилиденхлоридом; могут быть использованы также: аллилацетат, аллилхлорид, метилакрилат, бутилметакрилат, акриловая и метакриловая к-ты, стирол, метилстирол, дихлорстирол и др. Катализаторами при этом могут быть перекиси бензоила, водорода, ацетила, *трет*-бутила, монохлор-*трет*-бутила и *трет*-бутила-*трет*-амила; гидроперекиси кумола и *трет*-бутила; надсерная, надфталевая, надуксусная к-та; персульфат K, *трет*-бутилпербензоат, *трет*-бутилперпеларгонат, 2,2-*бис*-(*трет*-бутилперокси)бутан и т. д. Разбавителями могут быть: циклогексан, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, циклогексанон, C_7H_{16} и их смеси, а также сами мономеры. В. Пахомов

62083 П. Способ изготовления типографских клише из эластомеров. Гудец, Фидлерова, Перглер, Хёге (Způsob výroby tiskařských štočků z elastomerů. Hudec Imrich, Fiedlerová Marie, Pergler Josef, Höge Bruno). Чехосл. пат. 84669, 1.10.55

Способ изготовления клише с прослойкой, придающей жесткость, отличается тем, что лист поливинилхлоридного пластиката с прокладкой из перфорированной бумаги, пористой ткани или сетки, имеющей 500—2000 отверстий на 1 $см^2$, подогревают до 150—170°, после чего прессуют с соответствующей матрицей при одновременном охлаждении. Напр., смесь 65% поливинилхлорида, 30% дибутилфталата и 5% стеарата Pb каландрируют при 120—135° в листы толщиной 2—2,5 *мм*, обрезают по размеру матрицы, между двумя листами пластиката укладывают прокладку, собранный пакет кладут на бумажную матрицу и все помещают между двумя металлич. листами толщиной 1 *мм* в нагревательную камеру с т-рой 150—170° на 5 мин., после чего пакет (без металлич. листов) прессуют 2 мин. в холодном прессе под давл. 15 $кГ/см^2$. Матрицу отделяют от клише, которое обрезают по размерам. Л. Песин

62084 П. Производство узорчатых термопластичных листовых материалов (Manufacture of patterned thermoplastic sheet material) [Semtex, Ltd]. Англ. пат. 736009, 31.08.55

Композиции, пригодные для изготовления материалов для настила полов, состоят из сополимера винилхлорида и винилацетата и содержат пластификатор, асбестовое волокно, пигменты, известняк и карбонат Pb; композиция также может содержать поливинилхлорид, асбестовое волокно, трикрезилфосфат, карбонат Pb, известняк и пигменты — ганзу желтую, монастраль голубой или красную окись Fe. Б. Киселев

62085 П. Подшипники скольжения (Plain bearings) [Glacier Metal Co., Ltd]. Англ. пат. 731348, 8.06.55

Подшипник скольжения состоит из металлич. основы и непрерывного поверхностного слоя политетрафторэтилена, механически связанного с ней при помощи горячего впрессовывания в углубления и неровности подложки, которые можно получить при ее фосфатировании, травлении, механич. или горячей обработке. Основа может представлять собой металлич. сетку, припаянную к стальной или другой опоре. Полимер можно применять в виде порошка, ленты или облицовочного слоя, образующего покрытие толщиной ~0,008—0,13 *мм*. Б. Шемяки

62086 П. Огнестойкая ткань (Fireproof fabric) [Commercial Plastics, Ltd]. Англ. пат. 727163, 30.03.55

Композиция для огнестойкого покрытия состоит (в ч.) из 100 поливинилхлорида, 100 трикрезилфосфата, 10 хлорированного дифенила, 10 окиси Sb и 6 карбо-

ната Pb или содержит (вместо последних трех компонентов) 10 хлорированного парафина, 20 хлорированного дифенила, 7 окиси Sb, 10 мела и 15 карбоната Pb. Напр., смесь может состоять также из 20 сополимера 90% винилхлорида и 10% винилиденхлорида, 80 поливинилхлорида, 90 трикрезилфосфата, 20 хлорированного парафина, 20 окиси Sb, 10 каолина и 8 карбоната Pb. Б. Киселев

62087 П. Сополимеризация акрилонитрила и винилпиридина. Басдекис (Polymerization method for acrylonitrile-vinylpyridine copolymers. Basdekis Costas H.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2732364, 24.01.56

Патентуется процесс сополимеризации акрилонитрила и винилпиридина (или алкилзамещ. винилпиридина) с конверсией 99—100%. К водн. среде, содержащей инициатор и эмульгатор (стеараты, лаураты, олеаты Na и NH_4-соли сульфированных углеводородов и т. д.), а также регулятор (высокомолекулярные алифатич. меркаптаны, CCl_4), добавляют, поддерживая т-ру кипения, смесь акрилонитрила и винилпиридина. По достижении 95%-ной конверсии вводят ~10% стирола от общего веса мономеров и продолжают р-цию с добавлением катализатора, до превращения в полимер ≥99% мономеров. Напр., 6 *г* нейтр. белого мыла и 3 *г* Na-соли полимеризованной алкиларилсульфоновой к-ты вводят в 700 *мл* воды и нагревают смесь до кипения при постоянном перемешивании. К смеси равномерно в течение 2 час. при т-ре кипения добавляют 150 *г* акрилонитрила и 150 *г* 2-винилпиридина. Одновременно с мономерами вводят р-р 1,5 *г* персульфата K и 0,75 *г* Na_2CO_3 в 150 *мл* воды. По окончании р-ции вводят 30 *г* стирола и небольшое кол-во персульфата K, затем кипятят еще 1 час, после чего отгоняют с паром ~3 *г* непрореагировавших мономеров, что соответствует конверсии 99%. Ю. Васильев

62088 П. Растворы полимеров акрилонитрила. Абби (Solutions of acrylonitrile polymers. Abbey A.) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 729382, 4.05.55

Полиакрилонитрил или сополимер, содержащий ≥85% акрилонитрила и до 15% другого ненасыщ. соединения с одной двойной связью, растворяют в водн. р-ре соли, анион которой в лиотропном ряду р-рителей для полимера занимает место не ниже чем катион. Конц-ия этой (растворяющей) соли ≥ 30%, но меньше той конц-ии, которая вызывает растворение полимера. Этот р-р также содержит 5—25% другой (нерастворяющей) соли, анион которой в указанном ряду расположен ниже, чем катион, причем конц-ия обоих, совместно растворимых в воде, солей должна быть ≥55%. В качестве сополимеризуемых мономеров служат аллиловый спирт, винилацетат, метилакрилат, акриламид, метакриламид, винилпиридин и аллиламин. В качестве растворяющих солей применяют $SnCl_4$, хлориды и нитраты Zn, Ni, Co и Mn, бромиды, йодиды и тиоцианаты некоторых металлов. Хлориды и нитраты Mg, Ca, Al и Na применяют, как нерастворяющие соли. Р-ры полимеров получают прибавлением полимера к водн. р-ру соли или полимеризацией акрилонитрила в р-ре соли с модифицирующим мономером или без него, предпочтительно в присутствии $K_2S_2O_8$ или азо-*бис*-акрилонитрила или с помощью облучения. Для получения волокон р-р полимера коагулируют, напр., ледяной водой. С. Сосин

62089 П. Сополимеры (Copolymers) [Celanese Corp.]. Англ. пат. 722790, 26.01.55

Для получения сополимеров акрилонитрила и N-винилпирролидона в виде хлопьевидного осадка к смеси мономеров, взятых в необходимом соотношении, прибавляют водн. р-р инициатора и перемешивают при соответствующей т-ре. Сополимеры получают также при полимеризации в блоке или в эмульсии. В качестве инициаторов применяют перекись бензоила, гидроперекись *трет*-бутила, азо-*бис*-изобутиронитрил, перборат натрия, H_2O_2 и персульфат K или NH_4. Активаторами служат метабисульфит, бисульфит, гипосульфит и гидросульфид Na, тиогликолевая к-та, $NH_2OH \cdot HCl$, гидрохинон, пирогаллол, CuCl, $AgNO_3$ и тонкие порошки Cu, Ag, Fe и Ni. Для получения прядильных р-ров сополимеры, содержащие ≥49% акрилонитрила, растворяют в нитрометане, *n*-крезоле, муравьиной к-те или диметилсульфоне. Волокна из этих р-ров окрашиваются теми же красителями, которые применяются для регенерированной или ацетилцеллюлозы. С. Сосин

62090 П. Пластифицированные полимеры и сополимеры (Plasticized polymers and co-polymers) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат 735978, 31.08.55

Полимеры хлорбутадиена и сополимеры бутадиена и акрилонитрила пластифицируют продуктами конденсации ароматич. соединений, не имеющих OH- или NH_2-групп, с избытком CH_2O в среде настолько слабокислой, что продукты содержат не метиленовые, а эфирные и ацетальные связи. Ароматич. соединениями могут быть бензол, толуол, ксилол, нафталин, анизол и продукты их замещения разветвленной алкильной (изопропильной) группой. Так же могут использоваться смешанные продукты конденсации ароматич. соединений с CH_2O и сульфонамидами, *o* и *n*-замещ. фенолами, спиртами и карбоновыми к-тами. Необязательными ингредиентами являются сажа, SiO_2, силикаты, Al_2O_3, а также S, ZnO, стеариновая к-та и меркаптобензолтиазолдиациламид. Композиции имеют лучшие механич. свойства и устойчивы к набуханию в маслах и углеводородах. С. Басс

62091 П. Полимеры малеимидометильных производных (Polymers of maleimidomethy compounds) [United States Rubber Co.]. Австрал. пат. 167132, 15.03.56

Патентуется полимер соединения ф-лы (O=)CCH = = CHC(=O)N(CH_2Z), где Z — OH, Cl, Br, CNS, —OCONHR′, алкиламино- или ацилоксигруппа, R′ — H, алкил, арил. Патентуется также сополимер вышеуказанных соединений и по меньшей мере одного этиленового соединения, имеющего не менее одной концевой группы CH_2=C, не сопряженной с другой такой же группой. Малеимидометильное производное должно составлять ≥5% от веса смеси. Ю. Васильев

62092 П. Водные эмульсии синтетических смол. Энгел (Aqueous synthetic resin emulsions. Engel W. H.). Англ. пат. 736965, 14.09.55

Водная эмульсия, обладающая бактерицидными свойствами, состоит из нерастворимого в воде полимера или сополимера моновинилового соединения (напр., поливинилацетата,-хлорида или простого поливинилового эфира) и алкилтиурамсульфида, в частности тетраметилтиурамсульфида. Напр., водн. эмульсия содержит поливинилацетат, дибутилфталат и в качестве наполнителя каолин, тальк или порошок сланца, пигмент (TiO_2) метилцеллюлозу и тетраметилурамдисульфид. Ю. Васильев

62093 П. Производство продуктов полимеризации. Ньюби (Production of polymerization products. Newby H.) [Chemische Werke Huls]. Англ. пат. 722835, 2.02.55

Винилароматические соединения, напр. стирол, метилстирол и винилнафталин, полимеризуют с высыхающими маслами, напр. с касторовым, лаковым изомеризованным льняным или древесным маслом или с продуктами конденсации этих масел или входящих в их состав к-т с двуосновными карбоновыми к-тами, напр. фталевой, и многоатомными спиртами, напр., глицерином или пентаэритритом в присутствии алкилбензолов (ундецилбензола), имеющих ≥8 атомов C

в боковой цепи. Напр., масло растворяют в алкилбензоле, добавляют половину винилароматич. соединения и полимеризуют при 140—200° в отсутствие ускорителей, вводя в процессе полимеризации остальную часть винилароматич. производного. С. Сосин

62094 П. Получение полиоксиалкиленгликолей и их моноэфиров. Л о у, Б а т л е р (Manufacture of polyoxyalkylene glycols and their mono-ethers. L o w e A. J., B u t l e r D.) [Oxirane, Ltd]. Англ. пат. 736991, 21.09.55

Полиоксиалкиленгликоли или их моноэфиры, содержащие ≥4 оксиэтиленовых групп в молекуле и имеющие мол. в. до 10 000, получают непрерывным пропусканием гомог. жидкой смеси окиси этилена (I), соединения щел. металла (катализатор) и органич. оксисоединения через реактор при т-ре 50—190° под давлением, необходимым для поддержания реагентов в жидком состоянии (7—130 *am*) и длительности контакта 5—60 мин. В р-цию вступает 25—97% I. В качестве оксисоединений применяют этилен-, пропилен-, диэтилен- и дипропиленгликоль, полиоксиэтилен- и полиоксипропиленгликоли с 3 или более оксиалкиленовыми группами, *н*-бутиловый или лауриловый спирт, 2-этилгексанол, бензиловый спирт, монометиловый эфир этиленгликоля, фенол, 2-нафтол, диизобутилкрезол, октилфенол, олеиловый спирт, крезол и 2,2'-тиодиэтанол. В качестве катализатора применяют Na, K или Li, растворенные в форме гидроокисей или алкоголятов; конц-ия катализатора составляет 0,005—0,1 моля на 1 *л* реагентов. Загрязнения (напр., CO_2, дихлорэтан, CH_3CHO или CH_3COOH) удаляют из реагентов, напр. из I, пропусканием I перед реакционной зоной через слой твердого NaOH или поташа. Оксисоединение предварительно смешивают с катализатором, под вакуумом удаляют следы воды или CH_3OH, смесь совместно с I при помощи насосов вводят в смеситель, а затем в реактор (змеевик из нержавеющей стали), погруженный в котел с обратным холодильником, содержащим жидкость, нагреваемую до кипения. В котел можно вводить инертный газ (напр., N_2). В качестве теплоносителя применяют воду, этиленгликоль, монобутиловый эфир этиленгликоля или их смеси. Реакционную смесь направляют в аппарат, где отгоняют непрореагировавшую I и возвращают в цикл, а продукт охлаждают для хранения или дальнейшей обработки (напр., нейтр-ции щелочи и фильтрования). Продукты, по своему строению являющиеся моноэфирами, можно превратить в сложные эфиры. Напр., продукт конденсации монометилового эфира этиленгликоля и I этерифицируют лауриновой или пальмитиновой к-той. Приведены примеры получения отдельных полимерных соединений и схема технологич. процесса. В. Уфимцев

62095 П. Смолы (Resin compositions) [Atlas Powder Co.]. Англ. пат. 722273, 19.01.55

Смесь содержит 25—75 ч. полиэтиленгликольфумарата и 75—25 ч. полиэфира из 90—100 мол.% диола ф-лы $H-(OR)_m-O-C_6H_4-A-C_6H_4-O-(RO)_n-H$ (I), 0—10 мол.% алифатич. многоатомного спирта и фумаровой к-ты. В ф-ле R представляет собой алкиленовый радикал с 2 и 3 атомами C, A — 2-алкилиденовый радикал с 3 или 4 атомами C, m и $n \geqslant 1$ и $m+n \leqslant 3$. Многоатомный спирт содержит 3—6 атомов C и ≥3 OH-групп. В качестве I применяют 2,2-ди-(4-β-оксиэтоксифенил)-пропан, 2,2-ди-(4-β-оксипропоксифенил)-пропан, 2,2-ди-(4-β-оксиэтоксифенил)-бутан и полиоксиэтиленовый эфир изопропилидендифенола. В качестве многоатомного спирта служат глицерин, пентаэритрит, сорбит, маннит, эритрит. В состав композиций могут входить катализаторы — перекись бензоила или лауроила, пентагидрат хлорного олова и нитрат Co; наполнители — пробка, хлопок, целлюлозная пульпа, шерсть, искусств. шелк, найлон, волокно из винилового полимера, стекло, асбест. Из таких композиций формуют волокнистые маты, прокладки и слоистые материалы. С. Сосин

62096 П. Термопластичные пресскомпозиции и термореактивные смолы. К о р о й (Thermoplastic molding compositions and thermoset resinous products. K o r o l y J o s e p h E.) [Rohm & Haas Co.]. Канад. пат. 523777, 10.04.56

Способ получения вспененных пористых смол состоит в проведении р-ции при 150—250° (лучше при 150—200°) между полиэпоксидным соединением и аконитовой к-той, также в смеси с другой поликарбоновой к-той, содержащей 3—6 COOH-групп, напр. трехкислотным малеинатфталатом глицерина, причем общее кол-во к-т должно обеспечить содержание 0,7—2 COOH-групп на каждую эпоксигруппу, а аконитовая к-та должна составлять 2—90% (лучше 5—50%) общего кол-ва к-т. Полиэпоксидными соединениями могут быть винилциклогексендиоксид, полиглицидиловые эфиры многоатомных фенолов или спиртов, напр. глицерина, а также в-во ф-лы (I), где R — алифатич. радикал, содержащий только атомы C, H и O. В. Пахомов

62097 П. Способ приготовления линоксиноподобных продуктов конденсации (Procédé pour la préparation de produits de condensation.) (Chemische Werke Huls G. m. b. H.) Франц. пат. 1061530, 13.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6865 (нем.)]

Продукты для покрытия пола и стен получают, этерифицируя многоатомными спиртами одноосновные ненасыщ. высшие жирные к-ты или их смеси с многоосновными карбоновыми к-тами, или стиролом, или его производными. Спирты берутся в таких кол-вах, при которых этерифицируется более одной OH-группы многоатомного спирта. Вместо жирных к-т полувысыхающих масел можно применять смеси моно- или диэфиров, которые получают при алкоголизе полувысыхающих масел многоатомными спиртами. Напр., в смесь 50 ч. триэтаноламина и 400 ч. изомеризованной жирной к-ты льняного масла, вводят в течение 5,5 час. 400 ч. стирола при 140—160°. Вначале со стиролом отгоняется 16 ч. воды, после чего отогнанный стирол снова возвращают в р-цию. После нагревания в течение 14,5 час. до 195° получают вязкую пластичную массу, которую можно смешивать с большим кол-вом наполнителя. Н. Агранeнко

62098 П. Этерифицированные мочевиноформальдегидные продукты конденсации (Etherified ureaformaldehyde condensation products) [Soc. Nobel Française]. Англ. пат. 736420, 7.09.55

Вязкость частично этерифицированного сиропа мочевиноформальдегидной смолы и совместимость его с углеводородами может быть повышена нагреванием с пентаэритритом и малеиновой к-той или ее ангидридом в общем кол-ве, не превышающем 1,5% от веса сиропа. Напр., к бутилированной мочевиноформальдегидной смоле с pH 5,0 прибавляют пентаэритрит, смесь кипятят 15 мин., прибавляют малеиновую к-ту и вновь кипятят 15 мин., после чего либо разбавляют остывший сироп бутиловым спиртом, либо доводят pH до 4,6 с помощью насыщ. р-ра гексаметилентетрамина в C_4H_9OH. Я. Кантор

62099 П. Аминотриазиновые смолы, устойчивые против растрескивания. Л и н д е н ф е л д е р, К и л т а у (Surfaces résistant au craquelage, en résines d'aminotriazine, procédés pour leur fabrication et produits obtenus. L i n d e n f e l d e r R i c h a r d, K i l t h a u M a r t h a K.) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1032749, 3.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 37, 8751 (нем.)]

Предлагаемая масса состоит из смеси неотвержденной смолы, полученной конденсацией 1—4 молей альдегида и 1 моля 4,6-диаминотриазина при 60—200° и pH 4—9 (продукт конденсации должен при 20—25° давать устойчивый 50%-ный р-р в спирте и иметь пластичность $\leqslant 60$), и $\sim$10—40% (от общего веса смеси) поливинилового пластификатора из частично омыленного поливинилацетата или -ацеталя, содержащего 3,5—25% OH-групп. Напр., смесь (вес. ч.): 18,7 бензогуанамина, 16,2 37%-ного р-ра CH_2O и 0,06 2н. NaOH нагревают 15 мин. до 94°, выдерживают 3,5 часа, до помутнения р-ра, добавляют еще 0,04 NaOH, выдерживают при 71°, концентрируют при 521 *мм* рт. ст. до достижения т-ры 120° и выдерживают еще 10 мин. Смолу отливают в виде пластин и измалывают. 150 ч. этой смолы и 50 ч. поливинилбутираля (с 7% OH-групп) растворяют вместе с 0,4 ч. фталевого ангидрида в 200 ч. безводн. спирта, денатурированного бензолом, наносят р-р на поверхность ткани, пропитанной меламинформальдегидной смолой, сушат, посыпают порошком бензогуанаминовой смолы и используют в качестве наружного слоя в слоистых изделиях на основе фенольных смол. Материал прессуют при 150° и 77 *кг/см*² в течение 15 мин., получая пластины с твердой блестящей и прочной поверхностью, применяемые для облицовки. Масса может также применяться в качестве клея или для прессования мелких предметов, напр. пуговиц. Пластичность измеряют, помещая 50 *г* смолы при 20—30° в пресс, обе плиты которого нагреты до 143,3±1,1° и имеют на расстоянии 1,25 *см* концентрич. окружности; пресс закрывают в течение 20 сек. и дают в течение 15 сек. давл. 16 *т* до конца отверждения. Средняя толщина, измеряемая на кольце, отстоящем от центра на 5,6 *см* и выраженная в кратных долях от 0,0254 *мм*, выражает собой величину пластичности.
М. Альбам

62100 П. Дициандиамидные смолы (Resins from dicyandiamide) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.], Австрал. пат. 167016, 1.03.56

Растворимые в воде смолы получают конденсацией в присутствии солей сернистой к-ты дициандиамида и оксисоединений или в-в, дающих оксисоединения.
Ю. Васильев

62101 П. Растворимый продукт реакции дициандиамида и формальдегида и способ его получения (Solubilized dicyandiamide and formaldehyde product and method of making) [Wolf & Co., J.]. Англ. пат. 736197, 7.09.55

Водный р-р дициандиамида, CH_2O и поверхностноактивной соли сульфокислоты нагревают при pH $>$7 (по крайней мере в конце р-ции) до образования продукта конденсации, растворимого в воде при бесконечном разбавлении, но осаждающегося при подкислении, в частности, при помощи $Al_2(SO_4)_3$. В качестве сульфонатов применяют Na-, K- и NH_4-соли нафталин-, фенол- или бензолсульфокислоты, диоксидифенилпропандисульфокислоты и продукт конденсации нафталинсульфокислоты с CH_2O. Напр., 1 моль дициандиамида и 4 моля CH_2O нагревают в присутствии буры при pH$>$7 и 95° до получения нерастворимой смолы, прибавляют Na-соль динафтилметандисульфокислоты и продолжают нагревание при pH$>$7 до растворения смолы. Получаемые продукты могут быть высушены и превращены в растворимый в воде порошок, из водн. р-ра которого осаждается смола при подкислении [напр., H_2SO_4, HCOOH, CH_3COOH, HCl или $Al_2(SO_4)_3$].
В. Уфимцев

62102 П. Получение полиамидов (Production of polyamides) [Celanese Corp.]. Англ. пат. 737184, 21.09.55

Полиамиды получают тщательным смешением водн. р-ра полиаминов с несмешивающимся с водой р-ром дихлорангидрида дикарбоновой к-ты, в присутствии связывающих к-ту в-в при т-ре от —15 до 50°. Одно- и многоатомные спирты могут использоваться в смеси как антифризы. Процесс может быть прерывным или непрерывным, причем полимер в результате р-ции выпадает в виде порошка. Напр., р-р 1 моля себацилхлорида в толуоле постепенно, при перемешивании, прибавляют к водн. р-ру 1 моля тетраэтилендиамина и 1,5 молей карбоната Na при 0°. Выход полимера с характеристич. вязкостью 0,81 составляет 58,3%. При получении полимеров по описанному способу удается избежать побочных р-ций, таких как образование 5- и 6-членных колец.
С. Басс

62103 П. Способ получения лент или прутков из высокомолекулярных линейных продуктов конденсации. К о х (Verfahren zur Bildung eines Bandes oder Stabes aus hochmolekularen linearen Kondensationsprodukten. K o c h T h e o d o r) [V. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Пат. ФРГ 943791, 1.06.56

Высокомолекулярный линейный продукт конденсации (полиамид из ω-аминокапроновой к-ты) измельчают до гранул с диам. 0,5—10 *мм*, мелкогранулированный продукт экстрагируют кипячением в в-ве, не растворяющем высокополимер, высушивают, пропускают через червячный пресс при 150—215° и получают ленты или прутки с высокой степенью однородности и низким содержанием низкомолекулярных продуктов, что улучшает условия формования. Полученные ленты или прутки, также после хранения в отсутствие влаги, перерабатывают в волокно, ленты и т. п. Напр., в реакционном сосуде из нержавеющей стали, обогреваемом даутермом, расплавляют капролактам и нагревают его при 255° до получения полимера с характеристич. вязкостью 0.9. Расплав после охлаждения измельчают в дробильном устройстве в гранулы размером $\sim$2 *мм*, кипятят их 2 часа в воде (содержание водорастворимых в-в снижается с 9% до 1,5%), высушивают массу и продавливают через мундштук или фильеру при 208°, получая ленты прямоугольного сечения размером 4 × 20 *мм*, которые можно в дальнейшем перерабатывать на волокно.
М. Альбам

62104 П. Способ получения прочных покрытий на поверхности металлов и т. п. Б о л т о н (Verfahren zur Herstellung von haftfesten Überzügen auf Metalloberflächen od. dgl. B o l t o n E l m e r K.) [E. I. Du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 767933, 10.03.55

Синтетический линейный полиамид в тонкодисперсном или взмученном состоянии наносят на поверхность, быстро расплавляют (защищая от доступа воздуха) и затем мгновенно охлаждают. Напр., измельченный в молотковой мельнице и просеянный (через сито с 40 *отв/см*) полиамид из гексаметилендиамина и адипиновой к-ты (т. пл. 254°) помещают в сито (30 *отв/см*), из которого путем легкого встряхивания насыпают на предварительно опескоструенную жесть, где он образует ровное покрытие. Жесть на 30 сек. помещают в электрич. муфельную печь с т-рой 340°, после чего мгновенно охлаждают в холодной воде. Через печь постоянно пропускают нагретую CO_2. Получают гладкое прочное покрытие.
М. Альбам

62105 П. Процесс изготовления сиропообразных фурановых смол и изделий из них (Process for making furane resin syrups and products made therefrom) [Semtex, Ltd]. Англ. пат. 721889, 12.01.55

Смолы получают полимеризацией или конденсацией фурилового спирта с фурфуролом или формальдегидом или без них, в присутствии кислого катализатора и небольших кол-в (0,1—1,5%) мочевины, тиомочевины или их моноалкильных или симм. диалкильных (метильных, этильных и пропильных) производных, взятых в кол-ве, несколько превышающем 1 моль на 1 *г-экв* к-ты. Катализатором служит 10%-ный р-р HCl (к-ты), который по окончании р-ции нейтрализуется NaOH или NH_4OH. Полимеризацию проводят в водн. р-ре с последующим кипячением и отгонкой воды в вакууме. Для получения облицовочных композиций жидкие смолы смешивают с кислотоустойчивыми наполнителями (песок, измельченный кварц, силикатное волокно, баритовая и кирпичная пыль) и с ускорителями затвердевания (*n*-толуолсульфокислота, аммонийная соль *n*-толуолсульфокислоты, бензолсульфохлорид, пиридинсульфанилат, этилфосфат аммония и т. д.) С. Сосин

62106 П. Композиции смол (Resin compositions) [Levey Co., Inc., F. H.]. Англ. пат. 735051, 10.08.55

Описано получение смешанных водн. эмульсий органофильных термопластичных смол и термореактивных смол с сополимерами стирола и кислых эфиров ненасыщ. поликарбоновых к-т или с продуктами р-ции таких сополимеров с термореактивными смолами. В качестве термопластич. смол применяют сополимеры бутадиена с акрилонитрилом или со стиролом, винилиденхлорида с винилхлоридом или акрилонитрилом и полиметилметакрилат; в качестве термореактивных смол используют сульфированную фенолформальдегидную смолу, бутилированную меламиновую, триазиновую или мочевиноформальдегидную смолу и алкидные смолы. Кислыми эфирами являются *втор*-бутиловый или метиламиловый эфир малеиновой, итаконовой или фумаровой к-т. Эмульгаторами служит олеиновая к-та, нейтрализованная триэтаноламином, щел. или аммонийная соль этой к-ты, полиоксиалкилены с жирноароматич. радикалом или хлористоводородная соль стеарилдиметилбензиламмония. В качестве пигментов могут применяться фталоцианины или газовая сажа. Описан пример получения пигментированной эмульсии, содержащей сульфированную фенолформальдегидную смолу, сополимер стирола и кислого *втор*-бутилового эфира малеиновой к-ты, растворенный в смеси ксилола с бутанолом, и сополимер бутадиена и акрилонитрила. Эмульгатором служит олеат натрия. Эмульсии применяют для обработки природных или синтетич. волокнистых материалов. Обработку эмульсиями производят в кислой или щел. среде, после чего изделия промывают водой и затем горячим водн. р-ром соли. Если в эмульсии имеется термореактивная смола, то включается дополнительная стадия термообработки. С. Сосин

62107 П. Гидролиз ацетилцеллюлозных пленок (Hydrolysing cellulose acetate films) [Cinetechnik A.-G.]. Австрал. пат. 166981, 1.03.56

В процессе гидролиза поверхности пленок едким натром к щелочи добавляют продукт конденсации окиси этилена и алкилфенолов ф-лы *м*-$RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_n$-CH_2CH_2OH и $(R')(R'')C_6H_3O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$, где R — алкил с 12—14 атомами C, R′ и R″— алкил с 6—7 атомами C (R′ находится в мета-положении к оксиэтиленовой группе, положение R″ безразлично); *n* — целое число, равное 12—20. Ю. Васильев

62108 П. Стабилизованные к действию тепла пресскомпозиции из винилароматических полимеров и метод их приготовления (Heat stabilized moulding composition of vinyl aromatic polymers and method of making same) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 723947, 16.02.55

Полимеры одного или нескольких моновинилароматич. соединений, винильные радикалы которых непосредственно связаны с атомами C бензольных ядер (полистирол, поли-*n*- или поли-*м*-метилстирол, а также поли-*o*- или -*n*-диметил- или -диэтилстирол) стабилизируют до формования введением 0,04—3% насыщ. ациклич. алифатич. одно- и двухатомных вторичных спиртов, гликолей или вторичных эфироспиртов, имеющих атомы C, H, O и мол. в. 60—300. Для этой цели применяют изопропиловый спирт, 2-пентанол, 2-октанол, 1,2-пропиленгликоль, ди-, три- и тетрапропиленгликоли, монопропиловый или моноизобутиловый эфир дипропиленгликоля, монометиловый эфир три- и тетрапропиленгликоля и продукты р-ции 1,2-пропиленоксида с алифатич. спиртами или бензиловым спиртом в присутствии щел. катализаторов (NaOH или KOH). Эти в-ва могут быть смешаны с мономерами до полимеризации или прибавлены к гранулированному полимеру при т-ре пластикации. С. Басс

62109 П. Метод стабилизации винилхлоридных смол. Сиромацу (塩化ビニール系合成樹脂の安定化方法. 白松豊太郎) [日本電信電話公社, Нихон дэнсин дэнва куся]. Японск. пат. 3995, 3.07.54

Поливинилхлорид или сополимеры винилхлорида с винилацетатом, эфирами акриловой к-ты или винилиденхлоридом стабилизируют добавлением тиосульфата Na, напр. обработкой указанных полимеров 1%-ным водн. р-ром тиосульфата Na. В. Иоффе

62110 П. Способ изготовления кровельных и изоляционных материалов. (Verfahren zur Herstellung von Bedachungs- und Isolierstoffen.) [Fa. J. A. Braun Stuttgart-Bad Cannstatt]. Пат. ФРГ 917405, 2.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5933 (нем.)]

На сырой непропитанный картон наносят тонкодисперсный наполнитель, после чего пропитывают битумом; наряду с проникновением битума в картон, на поверхности последнего образуется покровный слой из смеси битума и наполнителя, на который может быть дополнительно нанесен битум. К. Беляева

62111 П. Формовочные композиции из песка и синтетической смолы (Moulding sand synthetic resin compositions) [Borden Co.]. Англ. пат. 724136, 16.02.55

Композиция состоит из кварцевого формовочного песка, гидрофильной термореактивной мочевино- или фенолформальдегидной смолы и содержит $\leqslant 1$ вес.% линейных моногалоидированных парафинов, имеющих 5—30 атомов C (лаурилбромид, -хлорид, галоидированный керосин, р-р этих в-в в керосине, а также галоидированные *н*-пентан, углеводороды от *н*-тридекана до *н*-октадекана, *н*-эйкозан, *н*-генейкозан, *н*-доказан, *н*-три-, -тетра- и -пентакозан), мучнистое связующее и $\leqslant 10$ вес.% воды. В качестве мучнистого связующего используют пшеничную или кукурузную муку, которые могут быть заменены древесной мукой. В состав композиции можно также вводить кварцевую муку и окись железа. Б. Киселев

62112 П. Изделия с бактерицидными свойствами. Хэм, Барнс (Shaped articles having bactericidal properties. Ham Garnet P., Barnes Robert B.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 517517, 18.10.55

Пресскомпозиции состоят из мочевино- или меламиноформальдегидной смолы и анионоактивной смолы с осажденным и связанным с ней олигодинамич. металлом, в частности Ag. Я. Кантор

62113 П. Способ и устройство для получения штучных изделий из неметаллических расплавов (Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung stückiger Produkte aus nichtmetallischen Schmelzen) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 941426, 12.04.56

Доп. к пат. ФРГ 817300. При получении штучных изделий из неметаллич. расплава последний заливают в формы, шарнирно соединенные между собой в виде бесконечной ленты, причем длина и ширина изделий не должна превышать их толщину более чем в 5 раз. Формы заполняют неполностью, после чего ленту поливают охлаждающей жидкостью. Бесконечная лента может быть расположена на горизонтальном вращающемся столе в виде кольца или может быть изготовлена в виде ленточного транспортера. Приведены схематич. чертежи различных вариантов конструкций. М. Альбам

62114 П. Аппарат для выдувания бесшовных полых изделий из пластмасс. Лоренц (Vorrichtung zum Blasen von nahtlosen, flaschenförmigen Hohlkörpern aus Kunststoff. Lorenz Friedrich). Пат. ФРГ 889976, 1.08.55 [Kunststoffe, 1955, 45, № 12, 580—581 (нем.)]

Доп. к пат. ФРГ 878105 (РЖХим, 1956, 63245). Приспособление для выдувания пустотелых изделий из пластмасс отличается тем, что материал подают в форму из камеры шнекового пресса снизу через кольцевой канал, перекрываемый внутри формы золотниковым клапаном. После заполнения формы клапан перекрывает канал, образуя гладкую поверхность формы. После этого предварительную форму заменяют разборной постоянной формой и двигают в противоположные направления камеру заполнения и дутьевой стержень, с одной стороны, и форму, с другой стороны, согласно пат. 878105, благодаря чему в форму нагнетается пластмасса из камеры и подводится воздух для выдувания изделия. Приведен чертеж приспособления. Я. Кантор

62115 П. Ячеистая пленка (Non-blocking film) [Wingfoot Corp..] Англ. пат. 737032, 21.09.55

Патентуется литая пленка, имеющая 100—2000 микроскопич. ячеек на 1 *см*² поверхности, с радиусом ячеек 1—10 μ. Пленку получают из дисперсии летучей жидкости, не смешивающейся в р-ре таких в-в, как, напр. метил- или этилцеллюлоза, поливиниловый спирт или желатина в летучем р-рителе; диспергированная жидкость не является р-рителем для пленкообразующего материала и имеет более высокую т-ру кипения, чем р-ритель. Образование ячеек на поверхности пленки достигается при последовательном испарении сначала р-рителя, а затем диспергированной жидкости, в качестве которой могут быть использованы этилбензоат, толуол, ксилол или фракция нефти с т. кип. 104—176°. Подходящим р-рителем является смесь воды и низкокипящего спирта; напр., для отливки пленки используют дисперсию ксилола или этилбензоата в р-ре поливинилового спирта в разб. этиловом спирте. Другими добавками к дисперсии могут быть полиглицерин и диоксилсульфосукцинат натрия. Б. Шемякин

62116 П. Покровные композиции и их использование для упаковки (Coating compositions and a method of packaging by the use thereof) [Brand & Co, Ltd, R. A.]. Англ. пат. 736449, 7.09.55

Композиции, применяемые в качестве упаковочной пленки, наносимой методом распыления, представляют собой смесь сополимера винил- и винилиденхлорида с хлорированным поливинилхлоридом и (или) сополимером винилиденхлорида и акрилонитрила, растворенную в летучем р-рителе — смеси ацетона, метилэтилкетона и (или) метилизобутилкетона с бензолом, толуолом, ксилолом или их смесями. Композиции могут содержать также минер. масла, в которые могут быть введены ингибиторы коррозии, диоктилфталат, дибутил- или диоктилсебацинат. Я. Кантор

62117 П. Заделанная металлическая арматура в термореактивных смолах (Embedding metal bodies in thermosetting resin) [N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken]. Австрал. пат. 166978, 1.03.56

Патентуется изделие, состоящее из теплостойкой синтетич. смолы, содержащей органич. наполнители, и имеющее запрессованные металлич. элементы, покрытые слоем полиизобутилена. Ю. Васильев

62118 П. Способ получения свободно-текучей зернистой шлифовальной массы. Стоун (Verfahren zur Erzeugung einer freifließenden körnigen Schleifmasse. Stone Hyman Nathan) [Deutsche Norton-G. m. b. H]. Пат. ФРГ 937730, 12.01.56

Зерна шлифовального порошка (напр., карбида кремния, корунда или др.) смачивают жидкой фенолформальдегидной смолой, после чего смешивают с порошком термореактивной смолы так, что порошок налипает на смоченные зерна и <1% от общего веса массы остается в виде свободного порошка. Затем через смесь пропускают воздух с т-рой 40—200° (лучше 40—80°); смесь при этом находится во взвешенном состоянии и остается свободно-текучей, а фенольная смола после сушки сохраняет пластич. свойства. Обработанная таким образом масса может храниться продолжительное время без слипания зерен. Напр., 10,16 *кг* стандартного шлифовального порошка № 24 (Al_2O_3) смешивают с 0,236 *кг* жидкой фенольной смолы щел. конденсации до полного смачивания всего порошка, затем добавляют 0,807 *кг* порошкообразной смолы (новолак с добавкой гексаметилентетрамина) и 0,127 *кг* криолитового порошка и все тщательно смешивают. Полученную смесь загружают в спец. установку, где под действием нагретого воздуха, пропускаемого снизу вверх, масса находится во взвешенном состоянии. По достижении нужной степени обработки зернистая масса стекает по охлаждаемой трубе в сборник. Приведена схема установки. М. Альбам

62119 П. Катетры для сердца. Рюш (Heart catheters. Ruesch W.). Англ. пат. 726706, 23.03.55

Катетр для сердца получают из синтетич. смолы, напр. поливинилхлорида, выдавливанием или пульверизацией на проволоку, а гладкой внутренней и внешней поверхности достигают добавлением подходящего пластификатора. В один конец трубки вставляют металлич. соединительный стержень, а другой оставляют открытым вместо того, чтобы заделать его за исключением лишь бокового отверстия. Передний конец трубки желательно градуировать для наблюдения за глубиной погружения. В. Пахомов

62120 П. Челноки (Shuttles) [Röhm & Haas Ges.] Англ. пат. 732612, 29.06.55

Ткацкие челноки изготовляют из композиции на основе сополимера акрилонитрила и одного или нескольких полимеризующихся соединений (метилметакрилата, стирола, винилиденхлорида, сложных виниловых эфиров), содержащего ⩾50 мол.% акрилонитрила, или из дерева или металла, имеющего покрытие из такого сополимера. В состав сополимера могут входить небольшие кол-ва акриламида или метакриламида. В качестве наполнителя в композиции применяют $BaSO_4$, асбест, стеклянное волокно. Б. Киселев

62121 П. Способ получения формованных пенопластов из термопластичных смол. Щастный, Бухгольц (Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper aus thermoplastischen Kunststoffen. Stastny Fritz, Buchholz Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 941389, 12.04.56

Мелкозернистую термопластичную смолу, содержащую в качестве порообразователей легколетучие, равномерно распределенные в смоле, не растворяющие ее или вызывающие только ее набухание жидкости с т-рой кипения выше т-ры размягчения смолы, помещают в газопроницаемую форму, где в результате нагревания происходит вспенивание и спекание смолы.

К смоле можно добавлять измельченные отходы пенопластов. Материал применяют как заменитель пробки, напр., для тепло- и звукоизоляции, в качестве электроизоляционного материала, для изготовления деталей самолетов и лодок, в качестве амортизирующих подкладок, напр., для пишущих машинок, для покрытий полов и стен. Напр., к р-ру 300 ч. полистирола в 600 ч. стирола добавляют 60 ч. петр. эфира (т. кип. 45—50°), а также 8 ч. перекиси бензоила. Массу выдерживают 30 суток при 32° и получают твердое тело, которое грубо измельчают в ударной мельнице до величины частиц 0,1—5 *мм*. 2900 *г* измельченной массы помещают в цилиндрич. полую металлич. форму диам. 30 *см* и высотой 40 *см* с перфорированными стенками, форму закрывают и нагревают 35 мин. в водяной бане при 95°, несколько раз меняя ее положение и следя за тем, чтобы форма все время была покрыта водой. Затем форму охлаждают холодной водой и получают цилиндрич. блок пенопласта (уд. в. 0,09) с равномерными мелкими порами, из которого механич. способом изготовляют изделия различной формы. М. Альбам

62122 П. Полимеры четвертичных производных акриламидов в качестве анионообменных смол. Антес (Polymers of quaternarized acrylamido compounds as anion exchange resins. Anthes John A.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 512669, 10.05.55

Акриламиды ф-лы $CH_2{=}C(R)CONHR'N(R'')R'''$ (R — H или CH_3, R'— алкилен с 2—8 атомами C, R'' и R'''— алкил с 1—8 атомами C) превращают в четвертичные производные обработкой алкилендигалогенидами с 2—8 атомами C, которые затем полимеризуют до неплавкого состояния. В частности для р-ции применяют N-(γ-диметиламинопропил)-акриламид. Л. Чернина

62123 П. Процесс удаления органических веществ из жидкостей путем адсорбции (Process for the removal by adsorption of organic substances from liguids) [N. V. Octrooien-Maatschappij Activit]. Англ. пат. 735081, 10.08.55

Искусственные смолы, содержащие полярные группы основного характера, получают следующими способами: а) при нагревании тетраэтиленпентамина, воды и эпихлоргидрина, с добавлением анилина или без него. Полученный гель высушивают и гранулируют; б) р-цией формальдегида и трианизилсульфонийхлорида при охлаждении в конц. р-ре H_2SO_4. Трианизилсульфонийхлорид получают из тионилхлорида и анизола в присутствии $AlCl_3$. Последующее нагревание приводит к образованию геля, который гранулируют и промывают щел. р-ром и водой. Полученные полимеры используют в качестве анионообменных смол. С. Б.

62124 П. Клеевая композиция (Adhesive composition) [B. B. Chemical Co. of Aust. Pty. Ltd]. Австрал. пат. 166903, 23.02.56

Твердая при ∼20° термопластичная композиция содержит смесь твердого и жидкого при ∼20° стирольного полимера. Композиция применяется в обувном произ-ве и употребляется при т-ре, при которой она находится в жидком состоянии. Я. Кантор

62125 П. Клеевые композиции (Adhesive compositions) [Bakelite, Ltd]. Англ. пат. 727262, 30.03.55

Клей для фанеры состоит из водн. мочевиноформальдегидной смолы (МС) и наполнителя: мелкоизрубленной порошкообразной соломы, молотой кожуры грецких орехов или пшеничной муки. В качестве отвердителя применяют соли NH_4 (сульфат) и свободные к-ты. Р-р смолы может быть модифицирован меламином, взятым в кол-ве 5% от веса МС. Б. Киселев

62126 П. Фанера, склеенная фенольной смолой (Phenolic resin bonded plywood) [Monsanto Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 722892, 2.02.55

Фанеру склеивают фенольальдегидной смолой щел. конденсации (напр., из фенола, CH_2O и NaOH, взятых в мол. соотношении: 1 : 2 : 0,8 или 1 : 1, 5 : 0,8 или 1 : 1,25 : 0,6) в присутствии неорганич. окислителя в качестве катализатора ($KMnO_4$, персульфат NH_4, перборат Na, MnO_2, PbO_2 или их смеси), взятого в кол-ве 10% от веса смолы. Т-ра склеивания 100—105°. Окислитель может быть смешан с наполнителем (напр., с мукой из скорлупы кокосового ореха). Ю. Васильев

62127 П. Проводники с огнестойкой изоляцией, способ их изготовления и композиции. Арон (Flame-retardant insulated conductors, method of making same, and compositions used to prepare the same. Arone Nicholas F.) [General Electric Co.]. Пат. США 217216, 6.09.55

Композиция, состоит из: а) 100 ч. комплексной эпоксидной смолы с т. пл. <76°, являющейся простым полиэфиром многоатомного гидроксилсодержащего органич. соединения; б) 80—120 ч. поливинилхлорида или сополимера винилхлорида и винилацетата; в) 8—50 ч. ди-(2-этилбутил)-фталата и г) 3—10 ч. Sb_2O_3. Я. Кантор

62128 П. Способ получения устойчивых гелей. Патнод (Verfahren zur Herstellung beständiger Gele. Patnode Winton Irving) [Allgemeine Elektricitäts — Gesellschaft]. Пат. ФРГ 922238, 10.01.55

Для получения термостойких гелей смесь, содержащую преимущественно (>80%) неспособную к желатинизации жидкость (напр. толуол, этиленгликоль, трихлорбензол, сульфонамид, дибутилфталат) и небольшое кол-во (<20%) полимеризующихся соединений, содержащих в молекуле две двойные связи (напр., сложные эфиры акриловой или α-замещ. акриловой к-т и многоатомных сп.), нагревают в присутствии или в отсутствие катализатора. Часть полимеризующейся жидкости может быть заменена смолой, содержащей в молекуле две двойные связи, или соединением с одной двойной связью (напр., стиролом, метилметакрилатом), или их смесью. Полимеризующиеся в-ва полностью или частично могут быть заменены соединениями, превращающимися при нагревании в ненасыщ. соединения. Полученные гели применяют для электрич. изоляции, а также в качестве диэлектриков для трансформаторов, конденсаторов, кабельных муфт и других электротехнич. устройств. Напр., смесь (в вес. ч.): 18 трихлорбензола, 1,9 этилакрилата, 0,1 металлилметакрилата и 0,02 перекиси бензоила нагревают 21 час. при 50° и затем 20 час. при 70°; получают прозрачный гель, не теряющий эластич. свойств при 100°. М. Альбам

См. также: Раздел *«Химия высокомолекулярных в-в»* **и рефераты:** физич. свойства полимеров 60043, 60275, 60282, 61955, 61961. Полимеризационные смолы 62135, 62141; конденсационные смолы 62174. Полимеризация олефинов 61479, 61577. Теломеризация 60472. Нефтяные смолы 61466. Кремнийорганич. полимеры 60143, 61215, 61325, 61588, 61765, 62132. Пенопласты 61969. Ионообменные смолы 60265—60269. Битумы 61497, 61498. Природные смолы 62131. Наполнители для пластмасс 61976. Применение 61109, 61758, 61834, 62239, 62549, 62551, 62552, 62554. Техника безопасности в произ-ве 62775, 62776

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

62129. Лаки — эфироцеллюлозные и на основе синтетических смол. Бивер (Synthetics vs. nitrocellulose lacquers. Beaver William M.), Forest Prod. J., 1956, 6, № 10, 450—452 (англ.)

Сравнение лаков двух типов — нитроцеллюлозных и алкидномочевинных (I) с кислым катализатором, применительно к отделке мебели. Преимущества I перед нитроцеллюлозными лаками заключаются в большом сухом остатке при рабочей вязкости и в стойкости покрытий к р-рителям. К числу основных недостатков I относятся медленное высыхание на воздухе и необходимость применения, при их нанесении, более мощных вентиляционных устройств. К. Беляева

62130. О составлении рецептур красок. Лонг (Using creative imagination in coating. Long James S.), Canad Paint and Varnish Mag., 1955, **29**, № 2, 16, 19, 20, 22; № 3, 30, 32, 34, 36, 58 (англ.)

Краткий обзор имеющихся теоретич. данных, пригодных к использованию вместо эмпирич. метода составления рецептур красок для внутренних и внешних работ. М. Гольдберг

62131. Значение шеллака и его облагораживание. Маркс (Schellack — seine Bedeutung und Veredelung. Marx Ernst Ludwig), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 11, 414—416 (нем.)

Кратко описаны районы добычи, выпуск и экономика шеллака, его сорта, характеристика, способы получения и облагораживания продукта. Б. Шемякин

62132. Новые исследования в области отверждения кремнийорганических смол. Краусс, Кубенс (Nouvelles recherches sur le durcissement des silicones. Krauss Walter, Kubens Rolf), Plast. inform., 1956, **7**, № 138, 1—3 (франц.)

Для ускорения процесса и снижения т-ры отверждения кремнийорганич. лаков и эмалей испытывали различные в-ва. К-ты (H_2SO_4, P_2O_5, H_3BO_3) и щелочи заметно ускоряют отверждение лаковых пленок, но вызывают их пожелтение и поэтому неприменимы. Амины, содержащие OH-группы (триэтаноламин, диоксиэтил-*н*-бутиламин и триизопропаноламин), сокращают время отверждения и не уменьшают термостойкости, но вызывают пожелтение покрытий и возможность желатинирования лака и имеют неприятный запах. Наиболее пригодны растворимые соли металлов (чаще всего нафтенаты), которые делятся на более активные (соли Pb, Al, Ca), сильно снижающие термостойкость пленок и вызывающие коагуляцию лаков, и менее активные (соли Fe, Zn, Co, Mn, Ti), отрицательное действие которых несколько меньше. В некоторых случаях используют композиции солей металлов с аминами, напр., нафтенат Co с ди-оксиэтил-*н*-бутиламином. Наиболее рационально применение смесей солей очень активных и малоактивных металлов, напр. нафтената Pb и Zn (или Pb и Co). Такие смеси ускоряют отверждение, как активные металлы, повышают термостойкость и качество пленок и дают достаточно стабильные лаки. В смеси должен преобладать малоактивный металл (напр., нафтенат Pb — 0,1%; нафтенат Zn — 2%). Б. Брейтман

62133. Составление рецептур тиксотропных алкидов. Норт (Formulating with thixotropic alkyds. North A. G.), Paint Manufact., 1956, **26**, № 7, 235—240, 262 (англ.)

Тиксотропные алкиды (I) получают путем взаимодействия (при 200—230°) алкидов с полиамидными смолами, получаемыми из димеров жирных к-т (напр., дилинолевой) с полиаминами (напр., этилендиамином). Приведены данные по зависимости плотности геля и вязкости красок на основе I от типа пигмента и технологии перетира, а также по влиянию природы р-рителей и смоляных добавок на розлив, время высыхания и блеск покрытий. Существенным является введение в I антиоксидантов, так как после удаления образовавшихся на геле пленок свойства его значительно меняются. В качестве таких в-в рекомендуют метилэтилкетоксим в кол-ве 1%. К. Беляева

62134. К вопросу о выборе технологии производства мочевиноформальдегидных смол. Благонравова А. А., Мещерякова З. М., Левкович Г. А., Казанцева М. В., Хим. пром-сть, 1956, № 5, 24—27

В результате проверки оптимальных условий синтеза лаковых бутанолизированных мочевиноформальдегидных смол установлено, что для получения стабильных р-ров и лучших свойств покрытий горячей сушки нужно придерживаться следующих технологич. параметров: мол. отношение мочевины к формальдегиду 1 : 2,2; конденсация 2-ступенчатая — сначала при pH 7,0—7,5 и затем при pH 4,5—5,0 — в среде бутанола; пластификатор вводится в процессе обезвоживания смолы; в качестве пластификатора можно применить полиэфир (I) на основе адипиновой к-ты и смеси диэтиленгликоля с пентаэритритом, получаемый при избытке спиртов, или глифталевую смолу, модифицированную касторовым маслом (II) (смолы с II превосходят I по водостойкости, но образуют пленки более темных оттенков, чем I). Л. Песин

62135. Поливиниловые эфиры. Боффа (Gli eteri polivinilici. Boffa G.), Materie plast., 1957, **23**, № 1, 73—74 (итал.)

Кратко описаны способ получения и полимеры простых поливиниловых эфиров, применение их в произ-ве лаков, клеев, обувной, текстильной пром-стях и т. д. Л. Фрейдкин

62136. Акрилонитрил в стиролизованных алкидных смолах. Петропулос, Кадуэлл, Харт (Acrylonitrile in styrenated alkyd resins. Petropoulos J. C., Cadwell L. E., Hart W. F.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 3, Part 1, 379—381 (англ.)

Стиролизованные алкиды в качестве материала для поверхностных покрытий имеют низкую стойкость к маслам, жирам и углеводородным р-рителям. Частичной заменой в таких алкидах стирола или метилстирола на акрилонитрил заметно увеличивается стойкость пленок к воздействию р-рителей (уайт-спирита), повышается их скорость высыхания и прозрачность, а в течение начальной стадии выдержки в атмосферных условиях уменьшается меление и бронзирование пленок. Б. Шемякин

62137. Покрытия на основе смеси полиамидных и эпоксидных смол. Глейзер, Флойд, Уиткофф (Revetements a base mixte de resines polyamides et epoxy. Glaser David, Floyd Don, Witcoff Harold), Chim. peintures, 1956, **19**, № 9, 331—340 (франц.)

Названные покрытия (I) отличаются высокой твердостью и вместе с тем упругостью и гибкостью, повышенной адгезией к любой поверхности (стеклу, бумаге, меди, олову, алюминию и магнию, пластмассам и т. п.). Ржавчина под таким I не распространяется (полиамид — ингибитор коррозии). I отличается стойкостью к кипящей воде (<7 час.), щелочам (30%-ный р-р при 70° в течение 58 дней), к-там (CH_3COOH, H_2SO_4 >24 час., молочной к-те), алифатич. углеводородам, маслам и другим хим. в-вам, озону. I цветостойки (белые краски слегка желтеют), абразивостойки, обладают хорошими декоративными свойствами, высоким блеском. I наносят на суда, лодки, ж.-д. вагоны для перевозки сыпучих материалов (муки, соли, сахара, фосфатов без надлежащей упаковки), на бумагу, каучук и пластики. Обычно пользуются смесью р-ра полиамидной смолы (II) с р-ром эпоксидной смолы (III) в отношении 1 : 1. Увеличение кол-ва II дает покрытия с лучшей адгезией и эластичностью, а при увеличении кол-ва III — покрытия приобретает повышенную твердость и стойкость к р-рителям (стабильность смеси 4—9 дней). Более летучие р-рители применяют при пульверизации,

менее летучие при окраске кистью. Пигментировать можно любой из р-ров, хотя предпочитают пигментацию II, обладающего высокой смачивающей способностью и вязкостью, что облегчает пользование краскотерками и шаровыми мельницами. При приготовлении n-хроматной грунтовки пигментируют III.
Б. Брейтман

62138. **Новый смолообразный полиалкоголь для получения покрытий. Друбел, Чиприано, Хенсон** (A new resinous polyalcohol for the coatings industry. Drubel R. B., Cipriano A. L., Henson W. A.), Amer. Paint J., 1955, **39**, № 25, 84, 86, 87, 90, 92, 94, 96, 98, 102, 104 (англ.)

Описаны эфиры жирных к-т масел и смолообразного полиалкоголя (смолы типа «Dow Resin 622»). Строение полиалкоголя не указано. М. Гольдберг

62139. **Покрытия, стойкие к действию масел и растворителей. Стивенс** (More oil and solvent resistant coatings. Stevens W. H.), Prod. Finish., 1955, **8**, № 7, 80—81 (англ.)

В качестве покрытий и герметиков, стойких к действию воды, масел и р-рителей, в машиностроении и авиастроении можно пользоваться 2-компонентными смесями жидких полисульфидных каучуков (тиоколов) с эпоксидными смолами. К тиоколу предварительно добавляют 2,4,6 - три - (диметиламинометил) - фенол, а эпоксидную смолу растворяют в метилэтилкетоне и добавляют 60%-ный р-р мочевиноформальдегидной смолы. Оба компонента смешивают перед употреблением; выбор их соотношения зависит от желаемой степени придания покрытию резинообразных свойств. Покрытие может быть однослойным, т. к. смесь содержит ~80% сухого остатка; оно отверждается при комнатной т-ре и обладает хорошим блеском, адгезией, эластичностью, стойкостью к ударам, царапанию, хорошо шлифуется и полируется. Адгезию к стальным поверхностям можно увеличить, нанося цинкхроматный грунт на основе фенольной смолы. Приведены таблицы свойств примерных составов для нанесения распылением. М. Гольдберг

62140. **Малярные клеи и их свойства. Мейер** (Die Entwicklung der Malerleime und deren Eigenschaften. Meyer Georg), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 11, 412—414 (нем.)

Краткий обзор развития клеев (животных, растительных) для малярных красок. Б. Шемякин

62141. **Эмульсии на основе акрилатных сополимеров. Уэлс** (Acrylate copolymer emulsions. Wells C. D.), Paint Manufact., 1955, **25**, № 6, 224—226 (англ.)

Сополимеры акрилатов со стиролом, метилметакрилатом или винилацетатом не требуют пластификации, а при правильном выборе эмульгатора не нужен и защитный коллоид. В качестве загустителя эмульсий применяют казеин или полиакрилат Na, антисептиком для казеина служит пентахлорфенолят Na. Плесневению накрасок помимо антисептика препятствует также ZnO. Пигментами в акрилатных красках (I) служат мел, титановые белила в анатазной и рутильной форме, литопон, ганза желтый, охра, железный сурик, фталоцианиновые синяя и зеленая и при pH>7 — ультрамарин. При изготовлении I пигменты и наполнители измельчают в водн. р-ре смачивающего в-ва с загустителем или без него, после чего добавляют эмульсию и, если нужно, противовспениватель. Эмульсионные I дороги и поэтому не применяются широко для окраски внутри помещений, но во все большем кол-ве используются для окраски кожи, текстиля, линолеума.
М. Гольдберг

62142. **Поливинилацетатные дисперсии для наружных красок. Шульц** (Polyvinyl acetate dispersions for exterior paints. Schulz Georg), Offic. Digest, 1956, **28**, № 383, 1261—1275 (англ.)

Подробное описание свойств поливинилацетатных водн. дисперсий, успешно применяемых в Германии для изготовления наружных красок для дерева, бетона, штукатуренного и нештукатуренного кирпича.
Б. Брейтман

62143. **Об аномальных вязкостях и их значении для производства лаков и красок. Нейман** (O anomaliích viskosity a o jejich významu pro výrobu nátěrových hmot. Neumann Jan), Chem. prumysl, 1956, **6**, № 12, 511—512 (чешск.)

Приведены примеры нарастания вязкости в процессе растирания TiO_2 с синтетич. лаковой основой: при исходной вязкости пасты в 200 *пуаз* после четвертого прохода через краскотерку вязкость возросла до 5400 *пуаз*, при этом сначала (пока пигмент находится в состоянии грубой дисперсии) наблюдаются явления реопексии (псевдовязкости), а после последнего прохода краска находится в тиксотропном состоянии. Л. Песин

62144. **Реология эмульсий типа вода в масле. Шерман** (Rheological aspects of water-in- oil emulsions. Sherman P.), Manufact. Chemist, 1955, **26**, № 7, 306—310 (англ.)

Рассматриваются реологич. свойства эмульсий. При содержании дисперсной фазы в эмульсии < 50% эмульсия обладает свойствами Ньютоновской жидкости; при увеличении дисперсной фазы свойства эмульсии резко меняются. Хим. природа эмульгатора оказывает большое влияние на пластичность эмульсий. Рассмотрено влияние вязкости, хим. природы и полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды эмульсий и др. на стабильность и текучесть последних.
А. Виппер

62145. **О тиксотропии в технике. Фогельман** (Über die Anwendung der Thixotropie in der Technik· Vogelmann M.), Fette, Seifen, Anstrichmittel‘ 1956, **58**, № 3, 192—193 (нем.)

62146. **Тунговое масло. Гогуадзе В. П.** (ტუნგოს ზეთი. გოგუაძე ვ.), მეცნიერება და ტექნიკა, Мецниереба да техника, 1954, № 12, 9—13 (груз.); Природа, 1955, № 7, 89—92

Популярная статья. Н. Аграненко

62147. **Касторовое масло и получаемые из него продукты. Маутон** (Ricinusolie en daarvan afgeleide produkten. Mouton E. J.), Plastica, 1956, **9**, № 12,734—737, 722 (гол.; рез. англ., франц., нем.)

Обзор методов использования касторового масла в алкидных смолах и нитролаках для получения дегидратированного и гидрированного масла, алкиловых эфиров рицинолевой к-ты, себациновой к-ты и метилгексилкетона, ундециленовой к-ты. Л. Песин

62148. **Регулирование запаха красок. Пантален** (Odor control in paints. Pantaleoni Raoul), Paint and Varnish Prod., 1956, **45**, № 3, 32—33, 78 (англ.)

Запах красок обусловлен улетучиванием р-рителей и окислением некоторых компонентов. В-ва, добавляемые в краски для нейтр-ции их запаха (дезодоранты, Д), не должны взаимодействовать с составляющими компонентами красок и замедлять высыхание. Испарение их из пленки должно продолжаться приблизительно столько же времени, что и выделение пахнущих в-в. Для красок установлено 12 основных категорий запахов. Запах Д при испарении примешивается к неприятному запаху краски и нейтрализует его. В качестве Д применяют более чем 1500 ароматич. в-в и эфирных масел, а также их смеси. Выбор концентрации Д производится органолептически. Концентрация Д чаще всего не превышает 0,1%; в латексные краски достаточно вводить 0,025% Д. М. Гольдберг

62149. **Пластификация полистирольных эмульсионных красок. Эванс** (The plasticisation of polysty-

rene emulsion paints. Evans J. G.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, **39**, № 8, 553—564 (англ.)

Исследовался ряд пластификаторов (I) (триэтиленгликольдикаприлат, дибутил-, дибутилгликоль-, метилциклогексил- и диоктилфталаты, тритолил- и триксилилфосфаты, метилциклогексил и диоктиладипинаты, диоктилсебацинат, смесь триксилилфосфата с соволом 1 : 4 и пластификатор P. S) в эмульсионных полистирольных красках. Установлено, что для образования сплошной пленки краски существует определенный оптимум введения I, который при делении на мол. вес. I представляет собой величину постоянную, колеблющуюся в пределах 0,11—0,14. Проверка прочности на разрыв и истирание и на атмосферостойкость в течение 12 мес. лаковых и пигментированных пленок при оптимуме содержания I не показала существенной разницы для различных I. Приведены результаты проверки водопоглощаемости, прочности на истирание в увлажненном состоянии и летучести I для пленок с различными I, с указанием их стоимости. К. Беляева

62150. **О процессах испарения содержащих воду органических растворителей. Ледвох** (Über das Verdunstungsverhalten wasserhaltiger organischer Lösungsmittel. Ledwoch K. D.), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 10, 462—463 (нем.)

Изучалось изменение процентного содержания компонентов при испарении содержащих воду органич. р-рителей — изопропанола (I), *втор*-бутанола (II), *н*-бутанола (III) и метилэтилкетона (IV). Установлено, что I испаряется быстрее воды и остаток обогащается последней; II и III при испарении увлекают с собой воду и остаток обогащается спиртом. При испарении IV процентное содержание воды в р-ре остается почти постоянным. Л. Фрейдкин

62151. **Растворители для нитроцеллюлозы. Сообщение 17: летучесть растворителей и их смесей. Краус** (Beiträge zur Kenntnis der Lösungsmittel für Kollodiumwolle. 17. Mitteilung: Studien über die Flüchtigkeit von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen. Kraus A.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 9, 417—419 (нем.)

Перечень р-рителей и смесей р-рителей для нитроцеллюлозы, показатели их летучести по отношению к диэтиловому эфиру (по весу и по объему). Сообщение 16 см. РЖХим, 1954, 26318. Н. Аграненко

62152. **Таблицы для расчета внутренней лакировки труб. Гут** (Leitertafel für die Berechnung der Innenlackierung an Rohren. Gut H.), Kunststoff-Rundschau, 1957, **4**, № 1, 16—19 (нем.)

Приведены номограммы и примеры расчета веса и объема антикоррозийных покрытий труб пигментированным полиэфирным лаком по заданной толщине пленки. Л. Песин

62153. **Применение виниловых красок в подогретом состоянии. Райт** (La splicación de pintura vinílica se facilita sopleteándola en caliente. Wright B. C.) Ingeniería e ind., 1956, **24**, № 268, 94—96, 122 (исп.)

Установлено, что распыление виниловых красок, подогретых до 70°, дает возможность нанести пленку толщиной 0,076 —0,1 *мм*, благодаря чему уменьшается число слоев, необходимых для нанесения покрытия требуемой толщины. При этом срок службы покрытия увеличивается вдвое. Краска из бачка перед подачей в распылитель проходит через нагреватель. Давление на краску в бачке равно 1,4 *кг/см²*. А. Гутмахер

62154. **Теория и практика окраски и заполнения пор анодированного алюминия. Спейсер** (Theory and practice in dyeing and sealing anodised Al. Speiser C. T.), Electroplat. and Metal Finish., 1956, **9**, № 4, 109—116, 128 (англ.)

Окраска анодированного Al происходит в результате адсорбции красителя (К) и закрепления его на поверхности путем закупорки пор оксидной пленки. Закрепление К может иметь место либо вследствие абсорбции, либо — химич. соединения с Al_2O_3. Факторами, определяющими максим. абсорбцию, являются степень гидратации и оптимальный размер частиц К, а также условия анодирования и окраски. Было найдено, что т-ра 50—60° является оптимальной при окраске анодированного Al. При проверке ряда методов закрепления К на поверхности пленки, наилучшие результаты были получены при ведении процесса в кипящей дистилл. воде в течение 30 мин., а также в р-рах ацетатов Ni и Co при т-рах, близких к кипению. Рассмотрены способы закрепления К с применением пара, р-ров различных солей, силикатов, таннина, ацетата Pb, солей Zn, Cu и Cr, жиров, масел, восков, а также лаков, обладающих высокой пенетрацией. Экспериментально установлено, что pH среды, продолжительность окраски и конц-ия К оказывают существенное влияние на светопрочность, тон и глубину оттенка, а метод закрепления — на теплостойкость полученных покрытий. М. Ваньян

62155. **Защита от ржавчины малярными красками. Этерен-Панхгёйзер** (Rostschutz durch Anstrichmittel. Oeteren-Pânhäuser K. A. van), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 20, 586—587 (нем.)

Общие сведения. Б. Шемякин

62156. **Аминосмолы в современных покрытиях в промышленности. Челлингсуэрт** (Amino resins in modern industrial finishes. Chellingsworth H. T.), Electroplat. and Metal Finish., 1955, **8**, № 8, 287—292 (англ.)

Мочевинные и меламиновые смолы в смеси с модифицированными алкидными и эпоксидными смолами служат основой для различных покрытий, применяемых в пром-сти (автоэмали, эмали для высококачеств. оборудования кухонных и ванных помещений, стиральных машин, холодильников и т. п.). М. Гольдберг

62157. **Практика покрытий трубопроводов. Мак-Клур** (Coating practices for a pipeline. McClure Alex), Canad. Gas J., 1956, **49**, № 4, 38—41, 43 (англ.)

Рассматриваются вопросы защиты подземных стальных трубопроводов (напр., для масел и их продуктов, природного газа) от разрушающего действия коррозионных подпочвенных в-в и современные способы быстрой, механизированной двух- и трехслойной обмотки защитными материалами (асбестом, войлоком, стеклянным волокном, спец. обмоточной лентой) трубопроводов, с нанесенными на последние грунтовочными и одно- и двухслойными битумно-мастичными эмалевыми покрытиями. Экспериментально установлено, что толщина последних с продолжительным сроком службы должна составлять ~2,4±0,8 *мм*. Б. Шемякин

62158. **Внутреннее покрытие трубопроводов пластмассами. Уотс** (Coating pipelines in place internally with plastics. Watts J. C.), Corrosion, 1955, **11**, № 5, 28—34 (англ.)

Описана техника подготовки внутренней поверхности труб к нанесению лакокрасочных покрытий, обсуждены характеристика и возможности применения покрытий на основе термореактивных полиэфиров, фурановых смол, эпоксидных смол, отверждаемых аминами, и виниловых композиций. Л. Песин

62159. **Разработка ускоренных режимов сушки клеенки. Сообщение 1. Влияние многослойности масляных покрытий на скорость пленкообразования и физико-механические показатели пленок. Сообщение 2. Влияние повышенных температур и дозировок сиккатива на скорость пленкообразования и физико-механические показатели пигментированных масляных пленок. Наринская А. Р., Цветкова Н. А.,**

Тугов И. И., Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та заменителей кожи, 1956, сб. 8, 65—72, 73—84

1. С уменьшением толщины масляного отделочного слоя грунта в пределах до $\sim$0,025 *мм* (соответствующего 50 *г* покрытия на 1 $м^2$ поверхности) уменьшается время отверждения пленки. Увеличение кол-ва слоев на основе хлопково-тунговой олифы (I) с двух до четырех увеличивает удлинение и незначительно повышает предел прочности пленок; на льняной олифе (II) в этом случае, прочность пленок не изменяется, удлинение увеличивается незначительно. При увеличении кол-ва слоев с двух до четырех при постоянном весе пленки сокращается ее время сушки при 70° на 45—50% и улучшаются физ.-мех. показатели, особенно на I и незначительно на II. Процесс пленкообразования на I заканчивается быстрее, а на II продолжается после сушильной камеры еще 60—130 дней; предел прочности и удлинение на разрыв пигментированных масляных пленок при этом повышаются, особенно четырехслойных пленок.

2. При сушке пленок на хлопково-тунговой олифе при 90° предел прочности на растяжение и относительное удлинение не зависят от кол-ва слоев, но имеют более высокие значения, чем у пленок, полученных при 70°. Повышение т-ры с 70 до 90° ускоряет процесс высыхания малярных пленок без сиккативов в 4,3 раза, а в присутствии сиккативов — в 2 раза. Вне зависимости от т-ры сушки введение сиккативов необходимо, причем каждой т-ре сушки соответствует своя оптимальная дозировка сиккатива: при 70°—7%, при 90°—4% и при 100°—3%. Б. Шемякин

62160. Контроль качества масляных красок для наружной окраски зданий. Кредентсер (Are you quality control conscious. Kredentser H y), Canad. Paint and Varnish Mag., 1955, **29**, № 8, 16—17, 28—31 (англ.)

Кратко описаны методы определения основных физ. и хим. показателей красок для наружной окраски зданий и материалов, применяемых для их изготовления,— масел, пигментов, р-рителей, сиккативов. М. Гольдберг

62161. Метод определения и сравнения запахов различных красок. Конигсбейкер, Бердик (Comparison of paint odors by sensory panel techniques. Konigsbacher Kurt S., Berdick Murray), Offic. Digest, 1956, **28**, № 372, 32—43 (англ.)

Описан колич. метод определения запаха красок органолептич. путем, с помощью 9-балльной шкалы. М. Ваньян

62162. Испытания наружных покрытий по дереву. Брокер (Development of exterior coatings for wood. Broeker J. F.), Paint, Oil and Chem. Rev., 1955, **118**, № 11, 16.17.20 (англ.)

Приведены выводы из результатов 23-летних натурных испытаний наружных покрытий, применяющихся для окраски деревянных зданий. Хороший внешний вид, прочность и способность к перекраске имеют покрытия красками, пигментированными TiO_2, ZnO или свинцовистой ZnO и наполнителями. Для белых красок применяют мелящий сорт TiO_2, а для цветных — немелящий. Наполнителями служат силикаты Mg, карбонаты и сульфаты Ca. В качестве связующего применяют смесь уплотненного и неуплотненного льняного масла, соевое масло или уплотненную смесь соевого и тунгового масел. Краски на основе жирных алкидов стойки к вспузыриванию, если не вводить в них реакционноспособных пигментов, однако эти краски могут отслаиваться от слоя старой краски, особенно, если он содержит ZnO или свинцовистую ZnO. По плотной древесине желтой сосны применяют спец. грунты на основе льняного масла. М. Гольдберг

62163. Сила сцепления между проводом и изоляционной пленкой. IX. Влияние температуры. X. Пленка силиконовой смолы. XI. Зависимость теплостойкости и срока службы изолированного провода от силы сцепления между проводом и изоляционной пленкой. Масэ. XII. Влияние низких температур. Масэ, Огино (エナメル線皮膜の導體への接着性. 第9報. 皮膜の感温性. 第10報. 珪素樹脂皮膜. 第11報. 接着力から見た耐熱度と壽命. 間瀬喜好. 第12報. 低温感温性. 間瀬喜好, 荻野幸夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 4, 271—274; № 7, 514—516; № 8, 601—603; 1954, 57, № 1, 40—42 (японск.)

Часть VIII см. Когё кагаку дзасси, 1952, 55, 584—585. Э. Т.

62164. К статье Прагста «Опыты по определению проникновения влаги в покрытия и защитного действия последних. (Паш, Альберт) Zum Bericht über «Versuche mit feuchtigkeitshemmenden Anstrichschichten» von Dr. W. Pragst. Pasch R. R., Albert Friedrich M.), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 7, 336—338 (нем.)

Пигменты оказывают наиболее сильное влияние на антикоррозионные свойства покрытий. Связующее в этом отношении играет второстепенную роль. Положительное влияние на защитное действие покрытий для легких металлов оказывают активные цинксодержащие пигменты, а также тальк. Защитные свойства покрытий повышаются при введении порошкообразных в-в: молотого стекла, базальта и др. Авторы считают, что набухание и водонепроницаемость пленки не являются основными факторами, предопределяющими защитные свойства покрытия, и обсуждают правильность методик для определения антикоррозионных свойств пленок, предложенных в статье Прагста. Большое значение имеет адгезия и характер поверхности пленки. См. РЖХим, 1957, 2631. Н. Аграненко

62165. К статье Прагста «Усовершенствование прибора для проверки изменения во времени эластичности пленок и адгезии». Холлендер (Zuschrift zu «Entwicklung eines Gerätes zur Ermittlung der Dauerelastizität und der Haftfestigkeit» von W. Pragst. Hollaender H.), Farbe und Lack, 1956, 62, № 4, 160 (нем.)

Автор критикует метод Прагста (РЖХим, 1957, 21102), считая, что определение предлагается производить в условиях, совершенно не отвечающих эксплуатационным. Н. Аграненко

62166. Ускорение старения красочных пленок под влиянием загрязнений атмосферы. Рабате (La pollution atmosphérique, agent accélérateur du vieillisement des films de peinture. Rabaté J. L.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 10, 858—865 (франц.)

Обзор работ по исследованию состава воздуха в городских и промышленных районах и влиянию содержащихся в воздухе газов и паров (SO_2, SO_3, CO, CO_2, NO, альдегидов, углеводородов), твердых в-в (сажи, пыли) и тумана на каменные постройки, металлич. конструкции и лакокрасочные покрытия. Б. Брейтман

62167. Невоспламеняющиеся смывки краски. Беркли, Шенхолз, Адамс (Non-flammable paint strippers. Berkeley Bernard, Schoenholz Daniel, Adams James), Soap and Chem. Specialties, 1956, **32**, № 5, 175—178, 221—223 (англ.)

Приведен ряд рецептур невоспламеняющихся смывок на основе нитропропана, хлорированных углеводородов. Для последних дана таблица эффективности смывающего действия, сравнительно с метиленхлоридом (I), эффективность которого принята за 100%.

Проверкой смесей I с другими р-рителями, произведенной на 26 различных типах покрытий, установлено, что при введении неполярных р-рителей эффективность I падает, а при введении небольших кол-в полярных р-рителей, напр. метанола, она становится выше, чем у чистого I. К. Беляева

62168. Диспергирование в жидкой среде. Эдуардс (Dispersion en milien liquide. Edwards G. W.), Chim. peintures, 1956, **19**, № 1, 9—20 (франц.)

Рассмотрен процесс диспергирования твердых частиц в жидкой среде, состоящий из предварительного смешения измельченного до необходимого предела твердого в-ва (размер частиц пигмента для красок 4—7μ и 4—15μ) с жидким, диспергирования твердого в-ва в жидком (в основном, разрушение агломератов твердых частиц и смачивание первичных частиц) и приготовления гомогенного продукта необходимой вязкости и состава. Описаны аппараты (смесители, краскотерки, шаровые мельницы), применяемые для этих целей. Б. Брейтман

62169. Применение смачивающих веществ в полиграфической промышленности. Дороцинский (Stosowanie nekali w przemyśle poligraficznym. Dorociński J.), Poligrafika, 1956, № 6, 12—13 (польск.)

Краткий обзор. Л. Песин

62170 Д. Устойчивость полиграфических пигментов и лаков к действию света и химических реагентов и ее зависимость от химического строения красителей и других факторов. Мошковская Р. Д. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. полигр. ин-т, М., 1956

62171 П. Метод изготовления пленок и лаковых покрытий. Хейдингер, Петцольд (Verfahren zur Herstellung von Filmen und Lacküberzügen. Heidinger Werner, Petzold Heinz). Пат. ГДР 11561, 27.04.56

Для отверждения покрытий из термореактивных продуктов конденсации мочевины и формальдегида, в соответствующие лаки добавляют спирт. р-р NH_4CNS. Получаемые покрытия не содержат в-в, агрессивно действующих на металлы, отвердевают при ~20° (или повышенной т-ре) и дают хорошую пленку на изделиях из любых материалов. Напр., 1 моль мочевины и 2—2,6 моля формалина конденсируют в щел. среде при нагревании с обратным холодильником, в присутствии изобутанола и фталевого ангидрида, до образования прозрачной вязкой жидкости. Р-р упаривают до содержания 60% сухого в-ва. На 100 вес. ч. упаренного р-ра добавляют 10 вес. ч. 10%-ного р-ра NH_4CNS в метаноле. Пленка такого лака уже через полчаса не дает отлипа, в то время как без добавки NH_4CNS она не высыхает даже после многих часов выдержки. Н. Гарденин

62172 П. Метод изготовления дисперсий, в частности лаковых, из хлорвиниловых полимеров в органических диспергаторах. Векслер, Карно (Verfahren zur Herstellung von Dispersionen, insbesondere Lackdispersionen, aus Vinylchloridpolymerisaten in organischen Dispergiermitteln. Wexler Jacques, Carnaut Boris) [Badische Anilin- & Soda Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 942652, 3.05.56

Дисперсии предназначаются для получения механически прочных и химически стойких покрытий, пропитки различных материалов и изготовления фольги и тонкостенных формованных изделий. Окрашенные или пропитанные дисперсиями тела (или заполненные ими формы) быстро нагревают до т-ры 150—170°, при которой происходит, в течение нескольких минут, желатинизация дисперсной фазы и испарение дисперсионной среды. Дисперсионные системы состоят: 1) из тонкоизмельченного поливинилхлорида, или смеси хлорвиниловых сополимеров, с преобладающим кол-вом хлорвинила; 2) из смеси тетрагидронафталина и органич. жидкостей (диметилфталат, бензиловый спирт, бутиловые эфиры молочной или гликолевой к-т) — испаряющихся и желатинирующих поливинилхлорид при т-ре >100°; 3) из органич. разбавителей, не вызывающих набухания и не растворяющих поливинилхлорида (ароматич. углеводороды, уайт-спирит, циклоалифатич. или алифатич. углеводороды) и 4) из пигментов и наполнителей (в отдельных случаях). Напр., дисперсия состоит (в вес. ч.) из поливинилхлорида 38,5, бензилового спирта 20, тетрагидронафталина 34 и толуола 8. Н. Гарденин

62173 П. Способ разрушения остатков катализатора. (Method of destroying catalyst residues) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 716060, 29.09.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 1, 18 (англ.)]

Способ разрушения остатков Na, применяемого в качестве катализатора при произ-ве высыхающих масел при полимеризации 60—95 ч. бутадиена и 40—5 ч. стирола в инертном р-рителе, состоит в добавлении 2—3 молей CH_3COOH на моль остаточного щел. металла. Ф. Нанкина

62174 П. Растворы для получения покрытий, лаков и клеев. Бунге, Мильке (Für die Herstellung von Überzügen, Lacken und Verklebungen geeignete Lösungen. Bunge Wilhelm, Mielke Karl-Heinz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951729, 31.10.56

При изготовлении лаков, клеев и пропитывающих средств из полигидроксильных соединений и полиизоцианатов рекомендуется применять в качестве р-рителей мономерные виниловые соединения (напр., стирол, эфиры акриловой к-ты, эфиры метакриловой к-ты и их смеси). В процессе образования полиуретанов из полигидроксильных соединений и полиизоцианатов виниловые соединения не испаряются, как обычные р-рители, а полимеризуются и входят в структуру образующейся пленки. Пленкообразование идет без сокращения объема, а следовательно без возникновения трещин. Напр., берут 325 вес. ч. полиэфира (содержащего 5,2% гидроксильных групп и полученного этерификацией под вакуумом 2-х молей адипиновой к-ты, 3-х молей малеиновой к-ты, 4-х молей бутиленгликоля и 2-х молей триметилпропана), растворяют в 100 вес. ч мономерного эфира метакриловой к-ты. Полученный р-р смешивают с 90 вес. ч. толуилендиизоцианата и 3 вес. ч. перекиси бензоила (катализатор). Полученный состав при т-ре 50—100° применяется для пропитки тканей и получения эластичной лаковой пленки. Н. Гарденин

62175 П. Метод ускорения процесса уплотнения молекул ненасыщенных органических соединений. Кауфман, Эрбэ (Verfahren zur Beschleunigung der Molekülvergrößerung ungesättigter organischer Verbindungen. Kaufmann Hans P., Erbe Friedrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 947410, 16.08.56

Патентуется применение комплексных солей металлов (главным образом Fe) октаарилпорфиразинов, арильные остатки которых частично или все полностью содержат алкильные заместители, в качестве катализаторов уплотнения молекул ненасыщ. органич. соединений или их смесей (в особенности масел), при процессах конденсации, полимеризации или диенового синтеза. Предлагаемый катализатор значительно активнее общеизвестных сиккативов (линолеатов, резинатов, олеатов), что сокращает его расход (0,01—0,03% от веса уплотняемого в-ва) и ускоряет процесс уплотнения. Он хорошо растворим в уайт-спирите, скипидаре

и обычных органич. р-рителях. Приведены примеры уплотнения молекул различных органич. соединений в присутствии патентуемого катализатора. Напр., пленка из смеси льняного и тунгового сырых масел, в присутствии 0,03% катализатора, нанесенная на стекло, в обычных условиях т-ры, влажности и освещенности, окончательно высыхает в течение 9 час. Н. Гарденин

62176 П. **Метод получения смешанных пеков из фенольных пеков. Бернцотт, Гёлитцер** (Verfahren zur Gewinnung von Mischpechen aus Phenolpechen. Bernzott Hermann, Gölitzer Heinz). Пат. ГДР 11614, 9.05.56

Смешанные пеки состоят из фенольных пеков и добавок, снижающих их растворимость в воде. Под фенольными пеками подразумеваются пеки, полученные при повторной дистилляции кубового остатка фенольного произ-ва с добавкой или конц. минер. к-т, или кислых отходов, полученных при регенерации минер. масел, или кислых отходов процесса рафинирования фенолов. В качестве указанных добавок применяют буроугольные и генераторные смоляные пеки или кислые смолы, полученные при очистке минер. масел. Патентуемый метод изготовления смешанных пеков заключается в интенсивном перемешивании компонентов при т-ре, на 10—60° превышающей т-ру размягчения наиболее тугоплавкой составной части. Смешанные пеки применяют при изготовлении лаков, клебемасс и защитных покрытий в строительном деле. Напр., берут 50 вес. ч. фенольного пека (с т. размяг. 115°) и сплавляют его (при т-ре 125—135°, при интенсивном размешивании) с 50 вес. ч. кислой смолы — отхода при регенерации смазочных масел. Полученный смешанный пек имеет т. размягч. 48°. Н. Гарденин

См. также: Лаковые смолы 61984. Синтетические смолы: эпоксидные 62017; меламиновые 62024. Сополимеры винилароматических соединений с растительными маслами 62093. Линоксиноподобные продукты 62097; техника безопасности при работе со смолами 62775, 62776. Защита от коррозии 62618, 62619, 62621, 62626, 62640. Получение пигментной TiO_2 61057

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ
ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

62177. **Анализ древесины** *tupelo*. **Уайз, Пиккард** (Analysis of tupelo woods. Wise Louis E., Pickard Josephine), Tappi, 1955, **38**, № 10, 618—619 (англ.)

Приведены результаты анализа ядра и заболони древесины *Nyssa sylvatica* March. и *Nyssa aquatica* L. Содержание лигнина в этой древесине выше, чем в других лиственных, а именно заболонь и ядро содержат соответственно (в %). 24,66—24,90 и 26,65—24,93; α-целлюлозы 44,35—40,70 и 44,11—40,72; гемицеллюлоз А 19,02—17,46 и 19,38—17,62, гемицеллюлоз В 3,35—3,00 и 2,75—3,48. Хроматографич. анализ гидролизата показал, что во всех случаях содержалось большое кол-во ксилозы, заметные кол-ва глюкозы, галактозы, маннозы, арабинозы, альдобиуроновой к-ты и другие уроновые к-ты и следы рамнозы. М. Чочиева

62178. **Гидролиз лигнина в водной среде. 1. Разделение мономерных продуктов деструкции лигнина с помощью хроматографии на бумаге. Гольдшмид** (Aqueous hydrolysis of lignin. 1. Paper chromatographic separation of monomeric lignin degradation products. Goldschmid Otto), Tappi, 1955, **38**, № 12, 728—732 (англ.)

Для разделения растворимых в воде продуктов гидролиза, образовавшихся после обработки водой при 175° проэкстрагированной древесины западного гемлока и лигнина (Л) Браунса, выделенного из гемлока, применен хроматографич. метод. Кроме ванилина, кониферилового альдегида, полученных в преобладающих кол-вах, выделены и идентифицированы ванилloил-метилкетон, гваяцилацетон и *n*-кумаровый альдегид. Повторный гидролиз после исчерпывающего экстрагирования гидролизованной древесины дал дополнительно те же продукты деструкции Л. После экстракции и гидролиза древесина все еще давала интенсивную окраску с флороглюцином. Кроме растворимых в эфире мономерных продуктов деструкции Л при гидролизе образуется еще растворимая в этиловом спирте фракция Л, дающая интенсивную окраску с флороглюцином, ее УФ-спектр поглощения указывал на присутствие значительного числа сопряженных двойных связей или карбонильных групп в боковой цепи. При аналогичном гидролизе Л Браунса были получены те же продукты деструкции как и при гидролизе древесины. Выход кониферилового альдегида в объединенных эфирных экстрактах от гидролиза, проведенного в два приема, составляет 3—4% от природного Л. В. Высотская

62179. **Получение свободных летучих кислот из их солей под действием двуокиси углерода. Крысинский Б. В., Высотская В. А.** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 2, 10—12

Описан опыт получения уксусной (I) и муравьиной (II) к-т из водн. р-ра их солей вытеснением CO_2 под давлением в присутствии органич. р-рителя, частично или полностью растворимого в воде (ацетон, спирт, смеси их с диэтиловым эфиром). Конц-ия I и II в экстракте и выход к-т увеличиваются, если применять р-ритель, понижающий константу диссоциации реагирующих в-в и растворимость бикарбоната без существенного снижения растворимости солей органич. к-т. I и II из водн. р-ра смеси их солей вытесняются одновременно. Кол-во II составляет ~10% от суммы вытесненных к-т. А. Хованская

62180. **Усовершенствование антиокислительного производства. Маркова З. Г.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 2, 21—22

Описан новый аппарат — куб для разгонки смолы. Он имеет секционный пароперегреватель для 4-кратного использования пара, барометрич. трубы вместо вакуум-бачков, брызгоуловитель, три змеевика глухого пара, 3-сопловый распылитель для острого пара внутри куба и серию труб для наружного обогрева, уложенных у корпуса куба и соединенных в один коллектор (взамен кирпичной кладки). В отличие от кубов старых конструкций в описываемом кубе стенки и змеевики глухого пара покрываются коксом незначительно. А. Хованская

62181. **Химические продукты из пентозансодержащего сырья. Чепиго С. В.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 1, 64—75

Обзор по вопросу использования растительных отходов с. х. (кукурузная кочерыжка, лузга, шелуха, костра), лиственной древесины и камыша и получения технич. ксилозы, многоатомных спиртов, фурфурола, белковых дрожжей, пищевых оксикислот, спирта. Библ. 68 назв. А. Х.

62182. **Химический состав лузги семян подсолнечника различных сортов. Колосова А. Я., Потягайло З. М.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 2, 12—13

Химический состав и насыпной вес лузги изменяются в широких пределах. Содержание пентозанов и легкогидролизуемых углеводов, состоящих главным образом из пентозанов, изменяется от 23,6 до 28,63%, общее

кол-во углеводов от 52,1 до 63,38%, содержание белковых в-в от 5,25 до 7,00%, насыпной вес промышленных образцов от 115 до 163 *г/л*. Незначительно колеблется содержание уроновых к-т при большом их кол-ве (6,6—7,1%) в лузге. Качество лузги как пентозансодержащего сырья для гидролиза селекционных сортов семян ухудшается (снижается содержание полисахаридов до 52—55%, пентозанов до 23—26,6%, насыпной вес до 98 *г/л*). Значение последнего особенно важно, так как им определяется величина загрузки лузги в гидролизаппарат. А. Хованская

62183. Извлечение и использование водоэкстрактивных веществ даурской лиственницы методом гидролиза. Зайцева А. Ф., Федорищева И. П., Никитин Н. И., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 2, 3—6

Водоэкстрактивные в-ва (ВЭВ) эффективно удаляются в автоклаве при повышении т-ры до 150°. Арабогалактан интенсивно гидролизуется при высокой т-ре, в результате чего уменьшается его выход. Цвет экстрагируемого арабогалактана зависит от сорта стали автоклава. Наибольший выход редуцирующих в-в (РВ) из ВЭВ получается при гидролизе 0,15% H_2SO_4 при 160° за 10 мин. ВЭВ могут быть использованы в гидролизной пром-сти для получения спирта и размножения дрожжей. Из 1 *т* древесины при использовании только ВЭВ можно получить ~100 *л* 95%-ного спирта (сбраживание *Schizosaccharomyces*). А. Хованская

62184. Применение нового принципа ректификации. Воробьев С. Н., Андреев К. П., Бобореко Э. А., Зеленщикова А. В., Водолазова Л. Х., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-т гидролизн. и сульфитно-спирт. пром-сти, 1956, 5, 106—113

Разработана конструкция трубчатого аппарата со спец. контактно-барботажным устройством. Эффект ректификации в нем при разделении водно-спиртовых смесей примерно в 2 раза выше, чем в колонных аппаратах с колпачковыми или ситчатыми тарелками, но в конструкции еще имеются недостатки. А. Х.

62185. Ацетонобутиловое сбраживание сульфитных щелоков. Маливанкова (Aceton-butanolové kvašení sulfitových výluhů. Malivánková Vlasta), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 2, 35—38 (чеш.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Обзор способов использования сульфитных щелоков, в том числе для получения р-рителей путем ацетонобутилового сбраживания. Л. Песин

62186. Влияние осиновой древесины на качество сульфитных щелоков. Андреев А. А., Бум. пром-сть, 1957, № 2, 15—16

Установлено, что в случае применения осиновой древесины при сульфитной варке содержание в щелоке сахаров, сбраживаемых на спирт, уменьшается в три раза и соответственно сокращается выход спирта на 1 *т* целлюлозы. Рекомендовано целлюлозным з-дам, снабжающим щелоком сульфитно-спиртовые з-ды, не применять лиственной древесины, а перерабатывать ее на специализированных целлюлозных з-дах с цехами для выработки дрожжей из пентозных сахаров. А. Хованская

62187 Снижение себестоимости кормовых дрожжей на Канском заводе. Баранник А. Д., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 2, 28

Себестоимость дрожжей снижена путем упрощения очистки барды, сокращения коммуникаций, замены перекачивания жидкости самотеком, монтажа в инокуляторах пеносбрасывающих спиралей для механич. гашения пены, строгого учета расхода электроэнергии, пара, хим. реагентов и других материалов. А. Х.

62188. Сжигание влажного лигнина. Мардер М. В. Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 2, 23—24

Описаны опыты непрерывного сжигания в течение 4 час. смеси лигнина с влажностью ~62% и фрезерного торфа ~56,5% А. Х.

62189. Микробиология балансовой древесины. Шима (The microbiology of pulpwood. Shema B. F.), Tappi Monogr. Ser., 1955, № 15, 28—54 (англ.)

Обзор по вопросу защиты древесины от разрушающего действия различных микроорганизмов, а также влияния гнили в древесине на процесс получения целлюлозы. Библ. 95 назв. Л. М.

62190. Лабораторные исследования по огнезащите крепежного леса. Миленовский, Зыска (Laboratoryjne badania nad przeciwogniowym zabezpieczeniem drewna kopalnionego. Miłkowski Władysław, Zyska Bronisław), Przegl. górniczy, 1955, 11, № 12. Biul. Gł. Inst. Górnictwa, 29—30 (польск.)

Приготовлен универсальный препарат, снижающий воспламеняемость древесины и одновременно придающий ей антисептичность, обозначенный № 81. Приведены сравнительные данные для древесины непропитанной, пропитанной р-рами фосфорно-аммонийных солей и препаратом № 81. Е. Гурвич

62191. Летучесть защитных средств для древесины и их испытание. Шульце, Гасда (Die Verdunstbarkeit von Holzschutzmitteln und ihre Prüfung. Schulze Bruno, Gasda Georg), Holzforschung, 1954, 8, № 3, 75—87 (нем.; рез. англ.)

См. начало РЖХим, 1957, 39456 А. Х.

62192. Химическое повреждение древесины в присутствии железа. Фарбер (Chemical deterioration of wood in the presence of iron. Farber Eduard), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, №9, 1968—1972 (англ.)

62193. Определение поглощенного креозота в консервированной древесине. Бернарди (Determinación de la retención de creosota en madera preservada. Bernardi Antonio E.), Industria y química, 1955, 17, № 3, 137—139, 143 (исп.)

Метод определения основан на экстракции навески измельченной древесины р-рителем. З. Бобырь

62194. Предохранение целлюлозы. Санборн (Preservation of pulps. Sanborn J. R.), Tappi Monogr. Ser., 1955, № 15, 75—96 (англ.)

Обзор по вопросу причин повреждения целлюлозы и ее защиты. Библ. 59 назв. Л. М.

62195. Производство химической древесной массы для газетной бумаги. Хьюэр (The commercial production of chemigroundwood for newsprint. Heuer J. H.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, 56, № 12, 170—177 (англ.)

Древесину пропитывают под давлением нейтр. сульфитным р-ром с предварительным вакуумированием. Перечислены преимущества этого процесса по сравнению с сульфатным процессом и произ-вом полуцеллюлозы. Хим. древесную массу давали в композицию газетной бумаги в кол-ве до 40%, при этом никаких затруднений в работе машины не встречалось. Разрешен вопрос получения светлой массы при достаточной ее прочности и частично вопрос пропитки древесины с влажностью >30%. Описаны условия произ-ва хим. древесной массы в производственных условиях. Вакуумирование котла после загрузки древесины продолжается 30 мин. при разрежении 675—700 *мм* рт. ст. с помощью вакуум-насоса Нэш, затем производят закачку варочного щелока и создают гидравлич. давление насосом 10 *атм*. Подачу пара в котле производят через подогреватель. После дефибрирования массу очищают на щеполовках Джонсона, а отходы дезинтегрируют на аппаратах Джефри-Шреддерс, сгущают на сгустителе, направляют на рафинер Бауера и далее на центриклинеры. Очистку древесной массы производят на сортировках с размерами сит 1,1—1,4 *мм* в две ступени. Сгущение производят на вакуум-фильтре

Импко, где массу также промывают и регулируют до 3%-ной конц-ии регулятором де-Цурик и далее подают на регулятор кол-ва Фишер-Поттера. Хим. древесную массу отбеливают перекисью до белизны выше 70%. С. Иванов

62196. **Значение стеблей джута для выработки технической целлюлозы. Чаттерджи, Мазумдар, Пал** (Evaluation of jute stick for technical cellulose. Chatterjee H., Mazumdar A. K., Pal K. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C)15, № 8, B479 — B480 (англ.)

Стебли джута содержат 78,35—78,92% холоцеллюлозы и 38,93—39,60 целлюлозы. Степень полимеризации α-целлюлозы 748—865. Л. Михеева

62197. **Отходы с газовых заводов и их использование на целлюлозных заводах. Новак, Штейнер** (Odpadní plynárénská hmota a její použití v celuloskách. Novák Josef, Šteiner Ladislav), Papír a celulosa, 1956, 11, № 6, 121—123 (чешск.)

Описаны 4 сорта отходов, поступающие на целлюлозные з-ды и отличающиеся различным содержанием S и цветом. Каждый сорт требует особой обработки. Для получения SO_2 отходы сжигают в печах совместно с пиритом или самостоятельно. Б. Адамец

62198. **Проблемы щелочной варки древесины I. Прей.** (Probleme des alkalischen Holzaufschlusses I. Prey V.), Österr. Chem.-Ztg, 1956, 57, № 5-6 74—80 (нем.)

Изучен состав и свойства отдельных фракций гемицеллюлоз (ГЦ) буковой древесины: легкорастворимой фракции A (4%-ный р-р NaOH при 20° в течение 48 час.) и фракции B (24%-ный р-р NaOH в течение недели) и фракции C труднорастворимой полученной экстрагированием древесины водн. щел. р-ром при 100°. Хроматографич. анализ продуктов гидролиза отдельных фракций показал, что фракции A и B состоят только из ксилозы и глюкуроновой к-ты (I), фракция C содержит глюкозу в кол-ве $\leqslant 2\%$. Щел. деструкция фракции A не изменила ее состава: обработка 1,0 н. р-ром NaOH в течение 1 часа при 100° и при 160° привела к уменьшению степени полимеризации с 153 до 146, в гидролизате исходной ГЦ найдено 11,7% I, а в гидролизатах после щел. деструкции соответственно 11,0% и 10,65%. Постоянство состава ГЦ даже после деструкции свидетельствует о равномерном распределении остатков I в макромолекулах ГЦ. Изучено поведение ГЦ в процессе щел. варки древесины при 100° и выше в атмосфере азота. Растворимость буковой древесины сильно зависит от т-ры варки. При 100° почти все ГЦ переходят в р-р, в интервале от 100° до 180° происходит деструкция ГЦ до к-т, при этом щелочь расходуется только на нейтр-цию образующихся к-т. Сделан вывод на основании графика варки, что из 12% щелочи, расходуемых на ГЦ, $^1/_4$ или 3% расходуется на растворение ГЦ и $^3/_4$ или 9% на нейтр-цию образовавшихся к-т. Кол-во щелочи можно сократить, если предотвратить деструкцию ГЦ. Растворение лигнина и предотвращение деструкции ГЦ возможно достигнуть при многоступенчатом процессе варки. Установлено, что в условиях щел. варки ГЦ независимо от их происхождения разлагаются, как и мономерные сахара с образованием к-т. Г. Яшунская

62199. **Свойства еловой сульфатной целлюлозы в состоянии биологической сохранности. Яйме, Холер, Хас** (Eigenschaften von Fichtensulfatzellstoffen im biologischen Erhaltungszustand. Jayme Georg, Kohler Lisbeth, Haas Wilhelm L.), Das Papier, 1956, 10, № 23-24, 540—545 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследования сульфатных варок еловой древесины при различной степени ее набухания в различных условиях привели к открытию нового типа целлюлозы, неизвестного ранее, которая сокращенно может быть названа «биологической». Такая целлюлоза характеризуется необычно высокой прочностью в немолотом состоянии, в особенности на излом и раздирание, что несвойственно обычным целлюлозам. Эти специфич. свойства биологич. целлюлозы исчезают при ее сушке. Эта целлюлоза отличается от обычной еще и тем, что при размоле в мельнице Йокро ее прочность на излом сильно снижается уже в первой стадии размола, тогда как у обычной целлюлозы такое понижение прочности наблюдается лишь в более поздней стадии размола. Изучение свойств биологич. целлюлозы позволяет высказать ряд теоретич. соображений о причинах прочности бумажного листа. С. Иванов

62200. **Вискозная целлюлоза из багассы. Яйме, Розеншток** (Viskose-Reyon-Zellstoff aus Bagasse. Jayme Georg, Rosenstock Karl-Heinz), Das Papier, 1957, 11, № 1-2, 7—14 (нем.; рез. англ., франц.)

Багасса из Перу разделена мокрым путем на фракцию, состоящую из волокна (ВФ) (55,6%), фракцию, состоящую из сердцевины (26,6%) и на растворимые в-ва, пыль и потери (17,8%). ВФ подвергали предгидролизу (с водой) в течение 1,5 час. при 170° (при этом удаляется не более $^1/_6$ содержащихся в первоначальном материале устойчивых пентозанов без значительной деструкции целлюлозы (Ц)), а затем варили сульфатным способом (3 часа при 160° максим. и общем содержании Na 3%). Получена светлая, легко отбеливаемая Ц (выход 38%) и удовлетворительная по качеству. При 3-ступенчатой отбелке Ц с очень низким общим кол-вом Cl (1,1% на абс. сухую неотбеленную Ц) получена Ц с белизной 93,1% (и степенью полимеризации 641), содержащая α-целлюлозы (по герм. методам IV/29A и IV/29B), соответственно 91,95 и 95%, фурфурола 3,66%; выход на небеленую Ц — 98%, на ВФ 37,2% и на исходную 20,7%. Полученная беленая Ц дает чистый р-р вискозы, в котором невооруженным глазом не заметен волокнистый остаток. Ю. Вендельштейн

62201. **Исследования по предгидролизу камыша. Симионеску, Фельдман** (Cercetări privitoare la prehidroliza stufului. (Comunicare preliminară). Simionescu Cr., Feldman D.), Celuloză şi hîrtie, 1956, 5, № 7, 156—161 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведены результаты, полученные при предварительном гидролизе камыша водой в течение 6 час. при 1,5—16 *ат* и гидромодуле 10, 15, 20. Показаны изменения выхода целлюлозы, содержания в ней пентозанов, лигнина и золы в зависимости от условий гидролиза. А. Х.

62202. **Попытки делигнификации бикарбонатом натрия — двуокисью углерода и безводным жидким аммиаком под давлением. Ян, Первес** (Attempted delignifications with sodium bicarbonate — carbon dioxide, and with anhydrous liquid ammonia, under pressure. Yan M. M., Purves C. B.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 11, 1582—1590 (англ.)

Исследована возможность применения р-ции Кольбе-Шмитта для карбоксилирования лигнина (Л) и последующего его удаления из древесины в виде водорастворимой натриевой соли. Мелкоизмельченную древесину нагревали под давлением с водн. р-ром $NaHCO_3$ и избыточным CO_2 при 160°, в течение 20—24 час. Были удалены лишь небольшие кол-ва Л вместе с большими кол-вами холоцеллюлозы. Предварительная обработка древесины к-тами или щелочами не улучшила результаты. Аналогичные опыты проводили с периодатным и этанол-Л. Первого растворялось 22%, второго 10%. При нагревании древесины с безводн. жидким аммиаком до 100° под давлением растворялось

незначительное кол-во в-в еловой древесины; из твердых пород — бука, березы и тополя извлекалось 25—30% Л; из рисовой соломы — 52%. При обработке безводн. жидким аммиаком при —33° в течение 200 час. растворялось незначительное кол-во в-в, даже из соломы. При обработке р-ром NH_4Cl или NaCN в жидком аммиаке, при 100° в течение 5 час. выход изолированного Л повышался до 15% для ели, до 39% для березы и до 58% для рисовой соломы. Кол-во выделенной холоцеллюлозы из обеих пород древесины при этом значительно увеличилось. М. Чудаков

62203. Набивочный материал из припочатковых листьев кукурузы. Чернышев Г. А., Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 2, 13—14

Описан процесс получения волокна из припочатковых листьев кукурузы. Это волокно может заменить лучшие сорта морской травы и использовано в произ-ве мебели. Выход его составляет 45%. А. Х.

62204. Отбелка целлюлозы перекисью водорода. Комаров Ф. П., Бум. пром-сть, 1957, № 3, 2—5

Предыдущее сообщение см. РЖхим, 1956, 63373 А. Х.

62205. О новом растворителе целлюлозы на основе комплекса Fe-винная кислота — Na. Ййме, Бергман (Über ein weiteres neues Lösungsmittel für Cellulose auf der Basis Eisen-Weinsäure-Alkalihydroxyd. Jayme Georg, Bergmann Werner), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 13, 300 (нем.)

Получено новое комплексное соединение Fe и винной к-ты (I), растворимое в щелочах, с отношением Fe : I = 1 : 1 $[(C_4H_2O_6)Fe]Na$ (II), способное растворять природную целлюлозу (III) с образованием темно-коричневой вязкой жидкости. II растворяет III в широких пределах конц-ий (75—350 *г/л*) при избытке «свободного» NaOH 0,5—3,0 н. Прибавление небольших кол-в виннокислого Na (IV) повышает растворяющую способность, вообще более высокую, чем у других комплексов. К-соль комплекса в р-ре KOH также растворяет III. Измерение вязкости р-ров III в II показало отсутствие деполимеризации III под действием O_2 воздуха в процессе растворения и при хранении р-ра. Обработка р-ра чистым O_2 в течение 12 час. вызывает незначительную деполимеризацию II, которая может быть полностью предотвращена прибавлением к р-ру небольших кол-в избытка IV. Ингибирующее действие IV автор объясняет способностью IV разрушать комплексные катализаторы, способствующие окислению III. Ю. Вендельштейн

62206. Определение средней степени полимеризации целлюлозы с помощью нового растворителя на основе комплекса Fe-винная кислота — Na. Ййме, Бергман (Über die Bestimmung des Durchschnitts-Polymerisationsgrades (DP) von Cellulose mit Hilfe eines neuen Lösungsmittels auf der Basis eines Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplexes. Jayme Georg, Bergmann Werner), Das Papier, 1956, **10**, № 13-14, 307—312 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовалась возможность определения степени полимеризации (СП) целлюлозы (I) в новом р-рителе на основе комплекса Fe-винная к-та — Na. Найден состав р-рителя, при котором в р-р переходят все виды I с СП до 2000 (300 *г/л* комплекса, 1,25 н. свободной NaOH и 40 *г/л* Na-соли винной к-ты), причем, установлена простая, ясно выраженная линейная зависимость между вязкостью и конц-ией р-ра независимо от СП I. СП рассчитывалось по ф-ле СП $= (\eta_{уд}/c)K_E$ при $c \to 0$. Значение K_E вычислено из данных, полученных измерением вязкости исследованных образцов I в других р-рителях и равно $9{,}25 \cdot 10^{-4}$. Полученные значения СП I совпадают с соответствующими значениями, полученными в медноаммиачном р-ре. Ю. Вендельштейн

62207. Биологическая деструкция производных целлюлозы. Рис (Biological degradation of cellulose derivatives. Reese Elwyn T.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 1, 89—93 (англ.)

Обзор по вопросу устойчивости растворимых производных целлюлозы, в присутствии микроорганизмов в зависимости от числа заместителей (считая на элементарное звено целлюлозы) их положения, распределения и природы. Ю. Вендельштейн

62208. Реакционная способность целлюлозы. I. Влияние размола и других физических обработок целлюлозы на скорость ацетилирования. Мак-Кензи, Хиггинс (The reactivity of cellulose. I. The effect of beating and other physical treatments on rate of acetylation. McKenzie A. W., Higgins H. G.), Holzforschung, 1956, **10**, № 5, 150—153 (англ.; рез. нем.)

Исследовалось влияние размола в ролле Валлея и мельниц Лампена, кислотных обработок, сушки и набухания эвкалиптовой α-целлюлозы (I) на скорость ацетилирования. Реологич. свойства бумаги, сделанной из волокон, подвергнутых обработке, связаны с реакционной способностью (РС) I в хим. р-циях. Бумага, приготовленная из размолотой I, обладает повышенной прочностью на разрыв и дает увеличенный процент растяжения. В случае размола целлюлозы в мельнице Лампена бумага имеет худшие механич. свойства. Соответственно в р-ции ацетилирования размолотая в ролле I имеет более высокую РС, чем размолотая в мельнице, и при сухом размоле РС ниже, чем у исходной I, равно как и при предварительном гидролизе HCl или H_2SO_4 или высушивании при 105°. Набухание в пиридине повышает РС I. Установлена зависимость между энергией водородных связей в материале и плотностью бумаги и РС I при ацетилировании. Ю. Васильев

62209. Состояние нитроцеллюлоз в сильно разбавленных растворах в ацетоне. Фрей-Висслинг, Мейер (Der Lösungszustand von Nitrocellulosen in Hochverdünnten Acetonlösungen. Frey-Wyssling A., Meier H.), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 14, 501—502 (нем.; рез. шведск., англ.)

В электронном микроскопе исследовался процесс высыхания капли 0,5; 0,25 и 0,05%-ных р-ров нитроцеллюлозы (НЦ) (содержание N 13,66%, степень полимеризации 2600). Приведены и подробно описаны фотографии процесса высыхания указанных р-ров, которые подтверждают взгляды Штаудингера на молекулярно-дисперсное состояние НЦ в р-рах и опровергают воззрения Долмеча на устойчивость природных биологич. элементов (фибрилл) в р-рах НЦ. Ю. Вендельштейн

62210. Сравнение результатов измерений вязкости целлюлозы в медно-аммиачном растворе и соответствующих нитратов целлюлозы в ацетоновом растворе. Эллефсен, Абади-Момер (A comparison of the results from viscosity measurements on cellulose in Cu-am solution and on the corresponding cellulose nitrates in acetone solution. Ellefsen Ø., Abadie-Maumert F. A.), Norsk skogind., 1956, **10**, № 7, 238—244 (англ; рез. норв., франц.)

Исследованы вязкости (В) исходной сульфитной вискозной целлюлозы, целлюлоз (I) регенерированных из щел. I после мерсеризации и измельчения и после предсозревания, в медно-аммиачном р-ре и их нитропроизводных Н (полученных в условиях, исключающих деполимеризацию) в ацетоне. I мерсеризовали 18%-ным р-ром NaOH при 20° в течение часа, отжимали 2 мин. при давл. 25 *кГ/см²* и измельчали при 26° в течение 2 час. Предсозревание при 26°, 45 час. I регенерировали 10%-ной CH_3COOH, промывали и сушили на воздухе. Средняя величина отношения B_H к B_I 2,63 (с отклонением 0,23), а отношение соответ-

ствующих степеней полимеризации (СП) $СП_н$ к $СП_I$ 1,43 (с отклонением 0,13), что хорошо согласуется с данными других авторов, исследовавших образцы целлюлозы с разной СП. После мерсеризации отношение $В_н$ к $В_I$ 2,27 (с отклонением 0,12) и $СП_н$ к $СП_I$ 1,09 (отклонение 0,05), после предсозревания 2,09 (с отклонением 0,28) и 0,99 (с отклонением 0,12) соответственно. Ю. Вендельштейн

62211. **Производство и применение карбоксиметилового эфира целлюлозы в народном хозяйстве. Жигач К. Ф., Финкельштейн М. З., Могилевский Е. М.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 76—80

Обзор. Библ. 15 назв. А. Х.

62212. **Химические превращения целлюлозы при активированном окислении гипохлоритом. Каверзнева Е. Д., Иванов В. И., Крылова Г. А.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 1, 120—122

Характер изменения макромолекулы целлюлозы при активированном окислении гипохлоритом такой же, как при окислении ее без активаторов, причем в первом случае степень полимеризации падает меньше. Высказано предположение, что активаторы ускоряют процесс окисления спутников целлюлозы (лигнин, пектины) в несколько большей мере, чем окисление самой целлюлозы. А. Хованская

62213. **Анализ и реакции очищенного сульфатного лигнина. Энквист, Хоугберг** (Analysis and reactions of a purified sulfate lignin. Enkvist Terje, Hougberg Berit), Paperi ja Puu, 1955, **37**, № 5, 201—205, 215 (англ.)

Исследована фракция технич. сульфатного лигнина (СЛ), выпадающая из р-ра в спирте при т-ре ~20°. В ней содержалось 15,05% CH_3O-групп и 3,5% органич. S, CO- и COOH-группы практически отсутствовали; мол. вес по Расту ~800—1500. Большая часть препарата СЛ не была способна к диализу. Кривая поглощения УФ-лучей имеет плавное течение, но после добавления щелочи наблюдается некоторый сдвиг. Отношение фенольный OH/OCH_3 колеблется между 0,94 и 0,78 (фенольные OH-группы определялись путем различных титрований). Очень малое увеличение OCH_3-групп после кипячения с CH_3OH и HCl указывает на то, что в препарате СЛ содержатся только в очень небольшом кол-ве группы типа бензилового спирта или бензилового эфира. Результаты метилирования, ацетирования и титрований показывают, что разница между общим содержанием OH-групп и фенольных OH невелика. Исследованная фракция СЛ содержит значительно меньше спирт. групп, чем природный лигнин Brauns'a. Очищ. СЛ труднее сульфируется при сульфитной варке, чем сырой. При окислении $C_6H_5NO_2$ в щел. среде под давлением он дает меньше ванилина, чем лигносульфок-та или неизолированный из древесины лигнин. В. Высотская

62214. **Целесообразность использования прямоконтактного испарителя для упаривания сульфатного черного щелока. Кубелка** (Vhodnost přímodotykové odparky na zahušťovani sulfátového černého louhu. Kubelka V.), Papir a celulosa, 1956, **11**, № 5, 100—103 (чеш.; рез. русск., нем., англ.)

62215. **Эксгаустеры для сернистого газа из винипласта. Мазарский С. М, Юфа М. С.,** Бум. пром-сть, 1957, № 2, 16—17

Изготовлена крылатка эксгаустера для SO_2 из винипласта. Крылатки и корпусы эксгаустеров из винипласта вполне надежны в работе А. Х.

62216. **Реконструированный прибор для измерения концентрации SO_2 в сульфитной кислоте. Цикановский И. Я.,** Бум. пром-сть, 1956, № 11, 23

Приведена принципиальная схема измерительной части реконструированного прибора для измерения конц-ии SO_2 и схема датчика. Точность показаний реконструированного прибора увеличена до ±0,5% против 1,5% измерителя, разработанного лабораторией автоматики ЦНИИБ; пределы измерений расширены от 2—5,9% SO_2 до 2—8% SO_2; уменьшены габариты всех деталей. А. Х.

62217. **Длина волокна, как фактор, влияющий на определение концентрации целлюлозной массы по М—Т-методу. Масима, Такахаси** (M—T 式パルプ液濃度測定結果に及ぼす纖維の長さの影響. 眞島正市, 高橋清), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1956, **25**, № 1, 37—39 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты исследования влияния длины волокна на результаты определения конц-ии массы по методу М — Т. Сравнительные определения проводили с использованием образцов небеленой древесной массы и сульфитной целлюлозы. Аппарат, используемый для такого метода определения конц-ии массы, представляет собой резервуар, в дне которого имеется выпускная спиральная трубка, через которую вытекает налитая в резервуар суспензия массы. Время истечения массы через трубку является величиной, определяющей конц-ию массы. М. Белецкая

62218. **Новый способ быстрого определения содержания чистой целлюлозы. Зейферт** (Über ein neues Verfahren zur Schnellbestimmung der Rein-Cellulose. Seifert Karl), Das Papier, 1956, **10**, № 13-14, 301—306 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод позволяет определять в течение 1 часа содержание чистой целлюлозы (I) в материале, содержащем I. Степень чистоты выделяемого при этом препарата I очень высока и избавляет от коррективов, вводимых дополнительными определениями примесей. Хим. состав I можно сопоставить с составом I, выделенной по методу Кюршнера — Гоффера. В круглодонную колбу емк. 50 *мл* помещают навеску древесных опилок, просеянных через сито с 200—260 отверстиями на 1 *см*², обливают смесью 6 *мл* ацетилацетона, 2 *мл* диоксана и 1,5 *мл* HCl, уд. в. 1,19, присоединяют к обратному холодильнику и помещают на 30 мин. на кипящую водяную баню так, чтобы большая часть массы находилась над поверхностью бани. Затем содержимое переносят на стеклянный фильтр (колбу тщательно смывают метанолом), отсасывают и промывают, размешивая палочкой, последовательно метанолом, диоксаном, горячей водой, диоксаном, метанолом и эфиром, причем после каждой промывки тщательно отсасывают. Фильтр с I сушат при 105° до постоянного веса. Время анализа 1 час. Ю. Вендельштейн

62219. **Актуальные проблемы строительства новых предприятий бумажной промышленности. Гизе** (Aktuelle Probleme beim Neubau von Papierfabrikationsanlagen. Giese Ernst), Zellstoff und Papier 1956, 5, № 8, 172—178; № 9, 201—204 (нем.)

62220. **Расширение производства Lee Paper Company. Хилтон** (Lee adds new capacity. Hylton Ola Gladys), Paper Mill News, 1956, **79**, № 36, 14—16, 19 (англ.)

Описаны новые цеха и оборудование бумажной ф-ки Lee Paper Company, вырабатывающей высокосортные бумаги (новый цех для переработки макулатуры, склад для тряпья, новая бумагоделательная машина рабочей шириной 3,47 *м* и скоростью до 183 *м/мин.*, новый ролльный отдел для новой машины, оборудование отделочного цеха). С. И.

62221. **Сообщение о структуре бумаги. Бёйн** (Algemene inleiding over structur en papierstructuur. Buyn K. E. C.), Papierwereld, 1956, **10**, № 9, 203—205 (голл.)

62222. Поперечные срезы и структура бумаги. Центола, Тараски (Sezioni trasversali e struttura lamellare della carta. Centola Germano, Taraschi Francesca), Ind. carta, 1956, **10**, № 1, 1—5 (итал.)

Методика приготовления поперечных срезов бумаги. На основании изучения ряда изготовленных по этой методике препаратов показано, что в процессе размола волокна развертываются и, при формовании листа, укладываются преимущественно параллельно поверхности бумаги. Авторы констатируют, что мерсеризация затрудняет развертывание волокна, а присутствие красителя конго красного во время размола способствует процессу образования слоев развернутого волокна. М. Нагорский

62223. Вредная смола и борьба с ней. Маливанкова (Škodlivá pryskyřice a boj proti ní. Malivánkowá Vlasta), Papír a celulosa, 1956, **11**, № 12, 257—259 (чешск.)

Обзор по вопросу борьбы со смоляными затруднениями; рассмотрены отдельные компоненты вредной смолы. Б. Адамец

62224. Слизи на бумажных фабриках и борьба с ними. Аплинг (Slimes in mill systems and their control. Appling John W.), Tappi Monogr. Ser., 1955, № 15, 97—134 (англ.)

Обзор по исследованию слизей, средств для борьбы с ними и оценке токсичности этих средств. Библ. 44 назв. Л. Михеева

62225. Размол массы на двухдисковом рафинере после сульфитной варки с высоким выходом целлюлозы. Монтморенси, Врум, Коллер, Шоу (Fiberizing high-yield sulphite chips with a double-disk refiner. Montmorency W. H. de, Vroom K. E., Koller E., Shaw G. A.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 4, 128—142 (англ.)

Приведены результаты исследования процесса размола целлюлозы (Ц) с высоким выходом и полуцеллюлозы на рафинере системы Бауэра № 400, с двойным пропуском массы между дисками. При исследовании изменялись: скорость размола, конц-ия массы и расстояние между дисками (присадка). Расход электроэнергии при размоле в один пропуск сульфитной Ц с высоким выходом обусловливает время размола, кол-во длинного волокна в массе, сопротивление продавливанию, разрыву и раздиранию, а также и рыхлость структуры отливки из такой Ц. Для конц-ии массы в пределах 4—11% установлена постоянная зависимость между расходом электроэнергии при размоле и механич. свойствами размолотой Ц. При резком снижении конц-ии размалываемой массы (2,2%) резко падает эффективность размола и механическая прочность. Ц. М. Белецкая

62226. Некоторые коллоидно-химические аспекты проклейки бумаги. Блок (Some colloid chemical aspects of the sizing of paper. Blok C. J. J. Ninck), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 3, 208—215 (англ.)

Рассмотрена степень проклейки различных целлюлоз (Ц) с точки зрения электрокинетич. (ζ) потенциала. При этом разбирается влияние на проклейку: стабилизации дисперсии канифоли казеином или канифольным мылом, волокнистого материала (осиновой, хвойной, соломенной Ц), сушки, отбелки Ц, степени ее чистоты, конц-ии глинозема, конц-ии H_2SO_4, остающейся в воде при гидролизе $Al_2(SO_4)_2$. Описаны аппарат для электрофореза (Бартон), при помощи которого измеряют заряд частиц в кол. суспензии, и аппарат для определения электроосмоса. М. Нагорский

62227. Применение алюмината натрия для регулирования pH в замкнутой системе использования оборотных вод. Браун (The use of sodium aluminate in a closed system to control pH. Brown Robert M.), Tappi, 1956, **39**, № 6, A167 — A170 (англ.)

Для снижения потерь волокна и наполнителей на бумажных машинах применяют полностью закрытые схемы использования оборотных вод, но это приводит к накапливанию ионов сульфата, и как следствие — к снижению долговечности вырабатываемой бумаги (Б), ухудшению работы ловушек и повышению коррозии оборудования. При прекращении подачи глинозема, для поднятия pH, снижается степень проклейки Б, повышается пенообразование и возникают выдирки на прессах. Добавка алюмината натрия (I) позволяет поднять pH без существенного снижения дозировки сернокислого глинозема, необходимого для проклейки. Растворение I производят в мягкой воде, так как в жесткой выпадают бикарбонаты. Приведены схемы установки для растворения I и его введения в систему и регулирование. Обычно поддерживают pH в пределах $\pm 0{,}2$. Кислотность подсеточных вод поддерживается в пределах pH 5,5—6,0. При pH 6,5 проклейка удовлетворительна, но наблюдается пенообразование. При добавлении I после введения глинозема проклейка Б улучшается уже при pH 6,0 и даже получается лучшей, нежели с одним глиноземом до pH 4,5. При добавлении же глинозема после I проклейка при том же pH улучшается менее заметно. Приведены данные ряда исследователей о влиянии на проклейку Б I, его дозировки и pH среды. Показано также благоприятное влияние I на удержание наполнителей в бумаге. С. Иванов

62228. Обезвоживание на регистровом валике. Бергстрём (Table roll drainage. Bergström Jan), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 1, 1—9 (англ.; рез. шведск., нем.)

Рассчитано (по методу Тейлора) распределение давления в угловом пространстве между сеткой и регистровым валиком (РВ). Изучено отклонение сетки от прямого направления под действием имеющихся сил и влияние этого отклонения на условия обезвоживания на регистровой части машины. Установлено, что общая скорость обезвоживания на РВ приблизительно пропорциональна квадрату скорости движения сетки; удельное сопротивление обезвоживанию, вычисленное на основании данных Бурхарда и Риста, снижается с увеличением скорости движения сетки. Последнее обстоятельство, по-видимому, является результатом помех, нарушающих формование бумажного полотна и быстро растущих с увеличением скорости сетки. Провисание сетки со слоем массы на ней после РВ причиняет серьезные помехи при формовании полотна и вызывает подбрасывание массы, которое усиливается при повышении скорости. Эти помехи возможно частично снизить более сильным натяжением сетки, уменьшением расстояния между РВ, уменьшением тягового усилия за счет снижения вакуума на сосунах при применении вакуум-пересасывающего устройства и заменой массивных РВ другими обезвоживающими элементами. Замена РВ под сеткой шабером снижает обезвоживание примерно вдвое, подбрасывание же массы на сетке почти полностью устраняется. Высказано предположение, что РВ в первой части сеточного стола могут быть заменены стационарными устройствами или узкими сифонными ящиками с барометрич. трубами. С. Иванов

62229. Влияние концентрации массы на качество формуемого элементарного слоя. Тольский Г. А (Vliv hustoty papíroviny na jakost elementarní vrstvy lepenky. Tol'skij G. A.), Papír a celulosa, 1956, **11**, № 5, 112—115 (чешск.)

Перевод. См. РЖХим. 1957, 2690.

62230. **Два понятия: «белизна» и «светлость» бумаги. Стениус** (Ljushet och vithet, två storheter, som ofta förväxlas. Stenius Ake S: son), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 5, 172—174 (шведск.; рез. англ., нем.)

Анализируются понятия «белизна» и «светлость» на основе спектральных измерений. Светлость массы определена как числовая величина, измеряемая при помощи рефлектометра фирмы General Electric; белизна бумаги рассматривается как функция блеска и величина отступления цвета от точки белизны в треугольнике цветовой координатной системы. М. Нагорский

62231. **Использование макулатуры. Перри** (Use of paper stock. Perry Henry J.), Tappi, 1956, 39, № 3, A48, A50 (англ.)

Рассмотрены две группы макулатуры, в зависимости от качества. Отмечается необходимость усовершенствования методов ее очистки при использовании для произ-ва бумаги и картона. А. Сафьян

62232. **Глянец бумаги и его влияние на печатные свойства. Уинн** (Gloss in relation to paper and printing. Winn S.), Paper and Print, 1956, 29, № 1, 49, 51, 53 (англ.)

Дано определение термина «глянец» (ГЛ) и описан метод измерения его с помощью прибора, работающего по принципу измерения степени отражения луча света от поверхности бумаги (Б) под углом 45°. ГЛ выражается в процентах. Он может быть увеличен: нанесением на поверхность Б блестящего покрытия или склеивания ее с блестящей пленкой (фольгой). Рассматривается зависимость печатных свойств Б от степени ГЛ. Указан способ хранения Б с глянцевым покрытием. М. Белецкая

62233. **Приготовление массы для изготовления папиросной бумаги. Галлас** (Rozważania nad przygotowaniem masy na bibułki papierosowe. Gallas Wojciech), Przegl. papiern., 1956, 12, № 3, 74, 83—87 (польск.; рез. русск., англ.)

Приведено описание имеющегося на одном предприятии ПНР отдела по выработке папиросной бумаги из тряпичной полумассы и беленой сульфитной целлюлозы. Предлагается усовершенствовать существующую схему технологич. процесса (ролл периодич. действия — мешальный бассейн — мельница Жордана). Наряду с этим проектируется цех с новейшей схемой размола и подготовки массы по циклич. способу (гидроразбиватель — ролл типа Бертрама или Джонсона — пропеллерный бассейн — мельница Жордана или рафинеры). Е. Гурвич

62234. **Предохранение упаковочной и оберточной бумаги. Хершлер** (Preservation of paper products. Herschler R. J.), Tappi Monogr. Ser., 1955, № 15, 169—181 (англ.)

Обзор по вопросу способов введения консервирующих средств в бумагу и их классификации. Библ. 36 назв. Л. М.

62235. **Производство в РНР новых бумажных продуктов, проклеенных битумом. Коломей** (Noi produse papetare încleiate cu bitum fabricate în R. P. R. Colomei I.), Celuloză şi hîrtie, 1956, 5, № 7, 177—182, 3 стр. обл. (рум.; рез. русск., нем.)

Описан способ приготовления тонкой битумной эмульсии на установке для произ-ва канифольного клея. Проклейка картона и оберточной бумаги возможна при содержании в эмульсии битума >10%. Способ осуществлен в промышленном масштабе (ф-ка «Парижская Коммуна»). А. Х.

62236. **Об изготовлении и применении карбоксиметилцеллюлозы в бумажной промышленности. Симионеску, Ассандей** (Consideraţii asupra preparării şi utilizării carboximetilcelulozei (CMC) in industria hîrtiei. Simionescu Cr., Assandei N.), Celuloză şi hirtie, 1956, 5, № 7, 168—177 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведены результаты, полученные при изготовлении карбоксиметилцеллюлозы из различных типов целлюлоз (беленая сульфитная, хлопковая, тростниковая), и ее свойства, а также результаты проклейки ею бумаги и применения в качестве добавки к канифольному клею. Изучены физ.-мех. показатели соответствующих бумаг. А. Х.

62237. **Воски для пропитывания бумаги. Целерынова** (Impregnační vosky. Celerýnová Milada), Papír a celulosa, 1956, 11, № 12, 272—275 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Описаны парафины, синтетич. и природные воски; приведены т-ры плавления и уд. веса. Вощеная или обработанная воском бумага используется для упаковки. В основном в пром-сти применяют парафины. Б. Адамец

62238. **Окрашивающие вещества в производстве бумаги. Шлоссер** (Colorants in paper — rags to riches. Schlosser Leonard B.), Paper Ind., 1956, 38, № 8, 687—688; Jndian Pulpand Paper, 1957, 11, № 8, 372—374 (англ.)

Рассмотрено применение красителей и методов окраски ими при произ-ве различных окрашенных и белых бумаг. С. Иванов

62239. **Меламиновые смолы и бумажная промышленность. Прейсверк** (Le resine di melamina e l'industria della carta. Preiswerk E.), Ind. carta, 1956, 10, № 3, 37—38 (итал.)

Приведена характеристика и описаны методы применения для проклейки бумаги меламиновой смолы «циба 286», обеспечивающей значительное увеличение прочности различных сортов бумаги как в мокром, так и в сухом состоянии. Л. Песин

62240. **Влажность картона и ее влияние на процесс производства толевого картона. Войцеховский** (Wilgotność tektury oraz jej wpływ na tok produkcji i jakość papy dachowej. Wojciechowski Fryderyk), Mater. budowl. 1956, 11, № 2, 49—50 (польск.)

При относ. влажности воздуха 40—55, 65—75 и 85% влажность картона (К) изменяется соответственно 8, 9,2, 9,8, 12,4 и 15%. Влажность К, применяемого для произ-ва толя, предусматривается польскими нормами (PN = B/27610)—7% и немецкими (DIN 52119)—10%. Для получения толя хорошей прочности и пропитки рекомендуется подсушка увлажненного К на паровых сушильных цилиндрах при 120°; на поверхность К может наноситься горячий пропитывающий состав до погружения в пропиточную ванну. Наилучшими следует считать сушилки с подачей горячего воздуха вниз и отводом его сверху; при таких сушилках, также можно наносить на К поверхностный слой до пропитки в ванне. Е. Гурвич

62241. **Расчет мощности мотора трансмиссии цепного дефибрера. Кикевич** (Obliczenie mocy do napędu ścieraka łańcuchowego. Kikiewicz Zbigniew), Przegl. papiern., 1956, 12, № 8, 235—236 (польск.)

Приведен расчет мощности (МЩ) мотора трансмиссии. Привод осуществляется через червячно-шестеренную и цепную передачу от отдельного электромоторчика, МЩ которого весьма незначительна по отношению к МЩ мотора дефибрера. Эти дефибреры широко распространены в пром-сти благодаря непрерывности процесса, незначительным расходам по обслуживанию, возможности истирания баланса большого диаметра, большой рабочей поверхности камня. Е. Гурвич

62242. **Сепаратор новой системы для целлюлозы. Хас** (Nový stroj pro separači buniciny. Haas

Vladimir), Papír a celulosa, 1955, **10**, № 11, 235—237 (чешск.)

62243. Опыт освоения новой очистной аппаратуры. Селезнева А. Н., Собцев Г. Д., Бум. пром-сть, 1957, № 2, 11—15

Испытаны конич. очистители модели № 623—622 для очистки небеленой целлюлозы (Ц), модели № 622 для очистки древесной и бумажной массы (50% беленой Ц и 50% древесной массы); 3-ступенчатые установки конич. вихревых очистителей (модель № 600) — для очистки беленой Ц. Производительность установки соответствует данным фирмы и увеличивается с повышением давления и конц-ии массы на входе ее в очиститель. Эффективность очистки беленой Ц колеблется в пределах 65—91%, а небеленой 30—87%. Эффективность очистки бумажной массы при 2-ступенчатом сортировании изменяется в пределах 60—90%, потери волокна и каолина при этом увеличиваются. Эффективность очистки древесной массы на очистителях модели № 622 значительно выше, чем на фортрапах. А. Хованская

62244. Координация контрольно-измерительных приборов с производственными операциями. Апсон (Coordination of instrument engineering with mill operations. Upson J. R.), Tappi, 1956, **39**, № 1, A182 — A184 (англ.)

Описан опыт целлюлозно-бумажного предприятия в Саванне объединения Union Bag &Paper Corp. по автоматизации производственных процессов и оснащению произ-ва контрольно-измерительными приборами. Приведены конкретные примеры организации новых методов контроля и автоматич. приборов, управляющих процессами произ-ва. С. Иванов

62245. Установка для обработки добавок, подаваемых в мокрой части машины. Уорд, Холл (The Acumeter system for handling wet end additives. Ward John E., Hall Daniel H.), Tappi 1956, **39**, № 3, A190 — A191 (англ.)

Компания «Acumeter Laboratories Inc». совместно с «Nopco Chemical Co.» разработали установку для непрерывной дозировки и последующего эмульгирования добавок (глинозем, пеногасители, краски, антисептики, влагопрочные смолы, мягчители, смачиватели и т. д.), вводимых непрерывно в поток бумажной массы, которая позволяет без труда применять добавки в твердом, расплавленном или жидком виде. Установка состоит из редуктора с 10-ю скоростями, вала, насоса-дозировщика и эмульгирующего устройства. На одной из ветвей насоса установлен 3-ходовый кран, позволяющий комбинировать потоки, соединяя их или направляя один из них в рециркуляцию. Насосы изготовляют разных размеров с производительностью от 0,45 до 43 *кг/час*. Эмульгирующее устройство состоит из 3 ступеней эмульгирования. Установка весьма компактна. С. Иванов

62246. Новая система (Фоксборо) регулирования влажности бумаги. Дринкер (The Foxboro moisture control system. Drinker Henry S.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 3, 263—266 (англ.)

Принцип работы системы основан на использовании полотна бумаги в качестве части измерительной цепи. Датчик представляет собой электрич. конденсатор, контактирующийся с одной стороны бумажного полотна. Емкость конденсатора изменяется в зависимости от влажности бумаги и прибор автоматически изменяет т-ру сушильных цилиндров (подачей пара), чем и поддерживается постоянная влажность. Система регулирования пригодна для различных сортов, плотностей бумаги и рабочих скоростей машины. М. Белецкая

62247. Современные методы испытания бумаги в Швейцарии. Штер (Der gegenwärtige Stand der Papierprüfmethoden in der Schweiz. Stöhr G.), Textil-Rundschau, 1956, **11**, № 12, 736—739; Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, **22**, № 4, 127—128 (нем.)

Приведены методы испытания бумаги, намеченные в качестве стандартных технич. комиссией союза швейцарских фабрикантов бумаги: определение длины, ширины, толщины, веса 1 *м²* в *г* и объемного веса (в *г/см³*), прочности на разрыв и на растяжение, сопротивления продавливанию и величина прогиба, числа двойных перегибов, воздухо- и водопроницаемости, паропроницаемости и жиронепроницаемости. Ю. Вендельштейн

62248. Точность и воспроизводимость при определении разрывного груза и удлинения крафт-бумаги. Бергстрем (Präzision und Reproduzierbarkeit bei Bestimmung von Bruchlast und Bruchdehnung von Kraftpapier. Bergström J.), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 8, 305—309 (нем.; рез. шведск., англ.)

Четыре образца крафт-бумаги были испытаны на 10 аппаратах маятникового типа для определения разрыва. Для этой цели были использованы четыре различные модели приборов. Систематич. отклонения в удлинении при определении различными моделями приборов были порядка 0,5 абс.%. Разница в удлинении в 1 абс.%, полученная при испытании в двух различных лабораториях, не всегда является действительной разницей удлинения двух бумаг, даже при условии многочисленных испытаний. Для разрывного груза соответствующая разница составляла 7 относ.% (0,7 *кг* при разрывном грузе 10 *кг*). Для контроля за шкалой удлинения прибора проводят испытание контрольного образца, не растягивающегося при применяемой нагрузке. С. Иванов

62249. Показатели и контроль качества матричного картона. Алексахин И. А., Стандартизация 1957, № 1, 72—74

Предложено пересмотреть действующий ОСТНКЛес 205 на картон для матриц в отношении отдельных показателей и методов их определения. Вместо показателя сопротивления сухого картона продавливанию ввести показатель жесткости матричного картона, исключить из стандарта состав по волокну, определять термостойкость матричного картона по вновь разработанной методике и др. А. Хованская

62250 К. Целлюлоза и ее производные. Изд. 2-е, пересмотр. и доп. Том 3. Отт, Сперлин, Графлин (Cellulose and cellulose derivatives. 2nd compl. rev. and augm. ed. Vol. 3. Ott Emil, Spurlin Harold, Grafflin Mildred W. New York — London, Intersci. publ., 1955, X pp., pp. 1057—1601, ill., 12.— doll.) (англ.)

62251 К. Из истории бумажной промышленности в Словакии. Гоудек, Деккер, Сабол (Z dejin papiernictva a papiernického priemyslu na Slovensku. Houdek Ivan, Decker Viliam, Sabol Fugen. Martin, Matica slov., 1955, 45, (1) s., 8 Kčs) (словац.)

62252 Д. Изучение процессов аэробного и комбинированного аэробного и анаэробного (benthal) **разложения целлюлозных материалов. Лардьери** (Studies on the benthal and aerobic decomposition of cellulosic materials. Lardieri Nicholas John.— Doct. diss. Rutgers Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2508—2509 (англ.)

62253 С. Прочная сульфатцеллюлозная бумага (Hîrtie rezistentă tip sulfat). Стандарт PHP STAS 5213: 1956 (рум.)

62254 С. Тетради школьные. Линованные тетради для начальных, средних и профессиональных школ

(Caiete scolare. Caiete liniate pentru învăţămîntul elementar, mediu şi profesional). Стандарт PHP, STAS 2019: 1956 (рум.)

62255 С. Картон битуминированный, покрытый битумом с наполнителем (Carton asfaltat. Acoperit cu bitum filerizat). Стандарт PHP, STAS 629: 1956 (рум.)

62256 П. Средства для защиты древесины (Wood preservatives) [Deutsche Solvay-Werke Ges.]. Англ. пат. 736872, 14.09.55

Фунгицидный состав (I) состоит из 17—20 вес. ч. пентахлорфенолята натрия, 48—50 вес. ч. фторида щел. металла (лучше натрия) и 30—35 вес. ч. хромата калия. Водн. р-р, содержащий 4—6% I, имеет pH 7,5—8,5. pH можно стабилизировать введением в I буферного в-ва (кальцинированная сода). Можно вводить смачивающее в-во. Даны примеры. М. Галашина

62257 П. Средства для защиты древесины и их производство. Хегер (Wood preservatives and their manufacturing. Häger Bror O.). Канадск. пат. 514268, 5.07.55

Способ получения р-ра для защиты древесины и других органич. в-в от грибков, термитов, морских точильщиков и др. состоит в одновременном введении в водн. систему хромата или бихромата Ca, Ba или Sr, мышьяковой к-ты и сульфата или карбоната Zn, Cu, Al, Mn, Mg, Cd, Fe, Hg, Cr, Ni. В полученной смеси поддерживают такую кислотность, при которой образовавшийся арсенат остается в р-ре, а более труднорастворимый сульфат или карбонат Ca, Ba или Sr выпадает в осадок и удаляется из р-ра. Швецова-Шиловская

62258 П. Способ получения целлюлозы, применяемой в производстве бумаги, картона или в других отраслях промышленности, из древесины или однолетних растений и получаемый продукт. Гран (Procédé d'obtention de pâtes utilisables en papeterie, cartonnerie ou autres industries, à partir de bois ou végétaux annuels et pâtes en résultant. Grand Louis). Франц. пат. 1109672, 31.01.56

Любой лигноцеллюлозный материал (однолетние растения, напр. солома, тростник, багасса; хвойная древесина, напр. сосна, ель; лиственная древесина, напр. тополь, дуб, каштан, бук) обрабатывают в тонко измельченном состоянии предпочтительно при 20° и атмосферном давл. р-ром, содержащим хлор (ХР) при pH 2,5—4,5 в течение не более 5 мин. В зависимости от свойств исходного материала и требований, предъявляемых к получаемой целлюлозе (Ц), обработку ХР и последующее растворение образующихся хлорлигнинов слабой щелочью проводят 1, 2 или 3 раза. Примеры: а) ХР получают пропусканием в абсорбционную колонку водн. суспензии $CaCO_3$ (в верхнюю часть колонки) и тока Cl_2 в нижнюю часть, причем кол-во того и другого регулируют так, чтобы получить желаемый pH р-ра в нижней части колонки (контролируется потенциометром), обусловленный наличием HClO. В случае обработки сосны, дуба или каштана ХР с pH 3 должен содержать 0,195 моля или 13,84 *г/л* активного Cl_2, кол-во которого составляет 15% на исходный материал или 1083 *л* р-ра на 100 *кг* сухой древесины, причем обработку ХР проводят в 3 приема по 361 *л*, каждый раз промывая водой, слабым щелоком и водой. Перед хлорированием исходный материал обрабатывают, напр., 2%-ным р-ром соды для удаления смолистых в-в. Указанное кол-во активного Cl_2 (15%) изменяют в зависимости от содержания лигнина и требуемого качества Ц. б) В случае обработки однолетних растений, напр. соломы, достаточно 5% активного Cl от веса сухой соломы при pH р-ра 3,5. в) При обработке березы или тополя обработку ХР проводят дважды, с 5% активного Cl в каждой обработке, или трижды, применяя последовательно 5%, 4% и 3% активного Cl при pH р-ра 3, и последующую промывку слабым щелоком. Можно избежать предварительного приготовления ХР, тщательно смешивая древесину (100 *кг*) с $CaCO_3$ (8,5 *кг*) и обрабатывая смесь 15 *кг* Cl_2, причем конц-ия древесины не должна превышать 3%. Ю. Вендельштейн

62259 П. Получение целлюлозы из соломы и других лигно-целлюлозных материалов. Джонс, Стотт (Production of cellulose from straws and other lignocellulosic materials. Jones John E., Stott Reginald R.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 515816, 16.08.55

Лигно-целлюлозный материал, напр. солому злаковых, пропитывают 2—5%-ным р-ром едкой щелочи (обычно 4%-ным), понижают т-ру до замораживания всей воды, содержащейся в массе, выдерживают в этих условиях 1—5 час., повышают т-ру до полного таяния образовавшегося льда, отделяют большую часть щел. р-ра от обработанного материала и подвергают последний делигнификации обработкой щел. реактивом. В качестве варианта метода предложено предварительное кипячение соломы с 0,5—2%-ным водн. р-ром сильной минер. к-ты, затем с 1—2%-ным р-ром едкого натра, после чего обработку проводят, как указано выше, и делигнифируют материал под давлением при 130—150° 3—5%-ным р-ром едкого натра. Ю. Вендельштейн

62260 П. Способ делигнификации и отбелки целлюлозного волокна с помощью ClO_2 (Procédé de délignification et de blanchiment de fibres cellulosiques par l'emploi de bioxyde de chlore) [Société française du Xylon]. Франц. пат. 1109828, 2.02.56

Процесс проводят с ClO_2 в момент образования последней; водн. суспензию целлюлозы (не свыше 20%) обрабатывают щел. или щел.-зем. хлоратами (твердыми или в виде р-ра), напр. $NaClO_3$, O_2 в течение $\leqslant$24 час., при pH $\geqslant$ 1,5 и т-ре $\leqslant$ 150° с добавлением катализаторов, напр. Mo, Os, V, Rh, U, Cr, As, Mn, Co, Fe, B, Zn, Ni, Cu или их смесей или комбинаций в-в, способствующих выделению лигнина в растворимой форме, напр. метанола, спирта, HCHO, CH_3CHO, фурфурола, As_2O_3, SO_2, фталевого ангидрида, фенола, S, или их смесей или комбинаций. Примеры а) 100 *г* соломы, нарезанной на кусочки длиной $\sim$3—4 *см*, суспендируют в 500 *г* воды, содержащей 12 *г* $NaClO_3$, 1 *г* H_2SO_4 и один или несколько катализаторов, напр., смесь V и Sn или их соли. Суспензию нагревают до 100°; хлорат расходуется в течение 2 час. или в более короткий срок при более высокой т-ре; полученную промытую целлюлозную массу (выход 60%) можно отбеливать, напр. 5% активного Cl в виде гипохлорита; б) 100 *г* полуцеллюлозы, напр. хвойной, полученной с выходом 62% и содержащей 10% лигнина, суспендируют, в 4 *л* холодной воды, прибавляют 1 *г* HCl, 5 *г* $NaClO_3$, 0,1 *г* одного из указанных катализаторов, 5 *г* Na_2SO_3 и осторожно доводят т-ру суспензии до 70° в течение 4 час., волокно промывают водой с небольшой добавкой NaOH при 40°, после чего отбеливают обычным способом гипохлоритом (3% активного Cl) и получают высокую степень белизны; всего потребляется 4,65% Cl; 3,16 *г* ClO_2 или 1,65 *г* Cl (из 5 *г* $NaClO_3$) и 3 *г* Cl в виде гипохлорита. В других примерах аналогично а) и б) получают отбеленный продукт из целлюлозных волокон ели, лиственных, крафт-целлюлозы с высокой степенью белизны (80—84 GE) при значительно меньшем расходе Cl, сравнительно с обычными способами отбелки. Ю. Вендельштейн

62261 П. Способ очистки целлюлозы. Симан (Method of purifying cellulose. Seaman Stewart E.) [Celanese Corp. of America]. Канадск. пат. 516723, 20.09.55

Для получения целлюлозы (I) с высоким содержанием α-I небеленую сульфитную I суспендируют с расчетом на нагнетание суспензии насосом, суспензию хлорируют, промывают и уплотняют для удаления растворимых продуктов и части воды, последовательно, в несколько стадий обрабатывают уплотненную массу р-рами NaOH при размешивании (для однородного течения процесса), причем часть использованного в каждой стадии р-ра NaOH отделяют и направляют в ближайшую предшествующую стадию; образуется непрерывный противоток щелочи, в которой, в последовательных стадиях обработки, увеличивается ее конц-ия и уменьшается конц-ия растворенных примесей. В последней стадии обработки вводят свежий 11%-ный р-р NaOH, конц-ия которого постепенно понижается в предшествующих стадиях, доходя до 9% в начальной стадии. По окончании обработки промывают водой для удаления щелочи, подвергают отбелке при размешивании, отмывают от белильной жидкости и уплотняют отбеленную I. Ю. Вендельштейн

62262 П. Обработка целлюлозного материала (Treating cellulosic material) [S. I. S. Societe d'Investissements Collecties Lausanne]. Австрал. пат. 164887, 15.09.55

Предлагается непрерывный метод отбелки целлюлозы, при котором обезвоженный волокнистый материал непрерывно поступает в зону, где волокна подвергаются отделению друг от друга (степень разделения прогрессивно возрастает) и смешению с р-ром для отбелки с последующим их выводом из этой зоны. Р-р для отбелки вводят в зону между наименьшим и наивысшим разделением волокна для лучшего контакта с ним поверхности разделенного волокна. Предлагается аппарат для этого метода отбелки. С. Иванов

62263 П. Производство высокостойкой триацетилцеллюлозы. Иноуэ, Ониси, Тагами (高安定度の三酢酸纖維素製造法. 井上郁, 大石成夫, 田上靜雄)[新日本窒素肥料株式會社, Син нихон тиссо хирё кабусики кайся]. Япон. пат. 8292, 16.11.55

При ацетилировании целлюлозы (I) смесью из 4—7 ч. 99%-ной CH_3COOH, 2—3 ч. $(CH_3CO)_2O$ и 5—15% H_2SO_4 от веса I при 0—45° 60—80% H_2SO_4 идет на этерификацию I, что снижает устойчивость получаемой ацетилцеллюлозы (II). Для удаления H_2SO_4, связанной с II, к концу р-ции ацетилирования в ацетилирующую смесь добавляют водн. р-р $Mg(OOCCH_3)_2$ или $Mg(OOCCH_3)_2 + MgCl_2$. Напр. к 2000 ч. реакционной смеси добавляют при 35° в течение 60 мин. р-р 15,2 ч. $MgCO_3$ в 120 ч. 60%-ной CH_3COOH, затем т-ру повышают до 50° и обработку продолжают в течение 30 мин. II осаждают умягченной водой при 50° Полученная II содержит 60,5% связанной CH_3COOH, 0,03% связанной H_2SO_4, имеет степень полимеризации 235, прозрачность 600 *мм.* Ким Хван

62264 П. Метод повышения термостойкости ацетилцеллюлозы. Иноуэ, Окси, Тагами (酢酸纖維素の熱安定性を增大する方法。井上郁，大石成夫，田上靜雄）[新日本窒素肥料株式會社，Син Нихон тиссо хирйо кабусики кайся]. Япон. пат. 3698, 30.5.55

Основными факторами, влияющими на термостойкость ацетилцеллюлозы (I) являются: содержание связанной H_2SO_4 и низкомолекулярных фракций. Если кол-во H_2SO_4 в I <0,1%, то она не влияет на термостойкость I. Для повышения термостойкости I, полученную обычным способом, погружают в воду при 20—150° (лучше 70—80°), I при этом равномерно набухает до содержания влаги > 30% (лучше 50—70%), затем ее высушивают при 60—90° до влажности 3—5%. При такой обработке удаляется H_2SO_4 и кристаллизуются низкомолекулярные фракции, в результате повышается термостойкость I, другие свойства не изменяются. Напр., (в вес. ч.,) целлюлозы 1, 95%-ной H_2SO_4 0,08, CH_3COOH 5, $(CH_3CO)_2O$ 2,5 нагревают при 20—30°. Влажность полученной I 0,5%, ее обрабатывают водой при 30° в течение 2 час., промывают и сушат. Ким Хван

62265 П. Получение сульфата целлюлозы. Клаг, Сперлин (Cellulose sulfate preparation. Klug Eugene D., Spurlin Harold M.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2714591, 2.08.55

Целлюлозу (I) смачивают в ванне, состоящей из 20—70% по весу H_2SO_4 конц-ии не ниже 90% и не выше 100%, растворенной в низшей алифатич. к-те до полного и равномерного пропитывания I жидкостью, удаляют избыток смачивающей жидкости, оставляя в I ⩽10 молей H_2SO_4 на элементарное звено I, суспендируют пропитанную I в инертной органич. жидкости, напр. в жидких углеводородах или жидких хлорированных углеводородах и проводят р-цию сульфатирования I, причем весь процесс полностью проводят при т-ре ниже 20°. Ю. Вендельштейн

62266 П. Стабилизация простых эфиров целлюлозы. Санторо, Джаскот (Stabilization of cellulose ethers. Santoro Ovid, Jaskot Edwin) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 510.836, 08.03.55

Для повышения устойчивости этилцеллюлозы (I) к нагреванию I с низкой устойчивостью к нагреванию растворяют в жидком полярном р-рителе, не вызывающем деструкции I, напр. в смеси этилендихлорида и спирта, в пиридине, или в смеси 20 вес.% спирта и 80 вес.% бензола, размешивают р-р (для смеси спирта и бензола — 12 час) и осаждают I, вводя ее р-р в органич. жидкость, которая не растворяет I, инертна по отношению к ней и растворяет р-ритель I, напр. в бензин (для смеси сп.- этилендихлорид), в воду (для пиридина) и в пентан (для смеси сп.-бензол); осажденную I оставляют в массе на 3 часа (но не менее 1 часа), после чего высушивают. Ю. Вендельштейн

62267 П. Способ получения ацетата кальция из отработанных сульфитных щелоков от варки лиственной древесины. Огайт (Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure als Calciumacetat aus Laubholzsulfitzellstoffablauge. Ogait Alfred) [Aschaffenburger Zellstoffwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 945686, 12.07.56

При переработке отработанных сульфитных щелоков на фурфурол (I) и метанол необходима предварительная нейтр-ция щелочами или окислами щел.-зем. металлов (обычно известью в виде известкового молока или кусков) CH_3COOH (II), конц-ия которой в щелоках достигает 1%, образующийся ацетат Ca (III) отфильтровывают от сульфита Ca (частично проходящего в фильтрат) и упаривают для получения твердого III. Отработанные щелока перегоняют при повышенном давлении, пропуская смесь паров воды I, II, SO_2 и метанола через колонку, наполненную кусковым известняком, II превращается в р-р III, удаляемый из нижней части колонки. Напр., отработанные щелока после варки буковой древесины перегоняют с таким расчетом, чтобы т-ра смеси паров в нижней части колонки с известняком составляла 100,3—100,6° (разность т-р между верхней и нижней частью колонки 0,3—0,6°); в таких условиях смесь паров содержит ~2% I, 1% II и 0,5—10% SO_2, а конц-ия удаляемого из нижней части колонки III составляет 5—10%; нужную степень конденсации водяного пара достигают соответствующей теплоизоляцией колонки. Пары воды, метанола, I и SO_2, выходящие из колонки, конденсируют в холодильнике и перерабатывают. Ю. Вендельштейн

62268 П. Способ получения ванилина и производных ванилина (Tapa valmistaa vanillünią ja vanillüni-johdannaisia.) [Aschaffenburger Zellstoffwerke Akt.-Ges.]. Финск. пат. 27541, 10.03.55 (финск.)

Лигнин, производные лигнина или в-ва, содержащие лигнин, обрабатывают при повышенных т-рах в присутствии щелочей органич. водорастворимыми окисли-

телями. В качестве окислителей применяют водорастворимые органич. соединения азота, серы или йода высшей валентности, но не нитросоединения. М. Тойкка

62269 П. Способ восстановления сульфата натрия и (или) других содержащих натрий и серу соединений при регенерации отработанных щелоков в агрегате содовых отделений. Б е р г с т р ё м (Sätt för reduktion av natriumsulfat och/eller andra natrium och svavel innehållande föreningar vid regenerering av cellulosaavfallslutar i soda-husaggregat. B e r g s t r ö m S. H. L. A.), Шведск. пат. 148367, 4.01.55

В содовый агрегат включают, или к нему присоединяют восстановительное устройство, так, что тепло от сгорания и (или) восстанавливающие газы из печей содового агрегата, используют в восстановительном устройстве, в которое вводят Na_2SO_4 и (или) другие содержащие натрий и серу соединения вместе с требующимся восстановительным агентом; восстановительный агент отбирают из восстановительного устройства через выход, отделенный от выхода содового плава печи; газы, отходящие из восстановительного устройства, вновь вводят в содовый агрегат, или они уходят отдельно от газов агрегата. М. Нагорский

62270 П. Способ использования отработанных щелоков целлюлозного производства. Л и н д б е р г (Sätt att nyttiggöra avfallslutar i cellulosaindustrin. L i n d b e r g E. A. S.) [Uddeholms AB]. Шведск. пат. 151902, 11.10.55

Щелока от сульфитной и сульфатной варки, образующие при взаимном смешении труднорастворимые продукты или осадки, разбрызгивают в печах форсуночного типа через общие или раздельные сопла в таких взаимных соотношениях, что точка плавления общего плава, полученного при их сжигании, допускает выгрузку его по способам, применяемым в печах этого типа. При этом используют теплоты сгорания щелоков и регенерируют содержащиеся в них хим. реагенты. М. Нагорский

62271 П. Способ нанесения защитного и электроизолирующего покрытия. Г л а в е р, Д ж а й л с (Method of applying a protective and electrically insulating covering to components. G l o v e r W i l l i a m F r a n k, G i l e s F r a n k E r n e s t) [International Standard Electric Corp.]. Пат. США 713007, 12.07.55

Патентуется способ нанесения дисперсии измельченной ацетилированной бумаги в летучем р-рителе на электродетали для получения на них гладкого бумажного покрытия путем погружения электродеталей в эту дисперсию и последующего извлечения и выпаривания летучего р-рителя. Ю. Вендельштейн

См. также: *d*-катехин в коре дуба и благородного каштана 62585. Произ-во: ацетона 61629; эфиров 61632; очистка *n*-крезола 61678. Определение CH_3OH и фурфурола 60890; фенола 60901. Состав шведского сульфатного скипидара 60662. Исследование производных камфана 60663, 60664. Вязкость канифоли 60043. Окисление ее солей 60158. Насадочные колонны для ректификации 61397. Определение спиртов 60891, 62398. Фунгициды: 61122, 61131, 61140. Применение отходов в качестве пенообразователей и др. 61400, 61585. Физ. химия целлюлозы 60733, 60741, 60756. Окисление целлюлозы 61720. Регуляторы давления хлора 62743. Коррозия варочных котлов 62611

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

62272. Новое в области получения синтетических волокнообразующих полимеров. З и п п е л ь (Neues auf dem Gebiet der synthetischen Faserrohstoffe. S i p p e l A.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 3, 239—240 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждается значение открытия изотактич. и синдиотактич. полимеров для произ-ва синтетич. волокон. Рассматриваются новые физ. методы (действие лучей или частиц повышенных энергий) образования привитых, сетчатых и блок-полимеров и возможность использования этих методов для получения волокон с улучшенными свойствами. Р. Муромова

62273. Исследование синтетических акриловых волокон. XVIII. Влияние температуры на вязкость разбавленных растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде. XIX. Влияние температуры и концентрации на вязкость концентрированных растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде. XX. Структурная вязкость и прядомость концентрированных растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде. К а т а я м а, С а х а б а (アクリロニトリル系合成繊維に關する研究. 第18報. ポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド稀薄溶液粘度の溫度依存性について. 第19報. 濃厚溶液の濃度および溫度依存性について. 第20報. ポリアクリルニトリルのジメチルホルムアミド濃厚溶液の構造粘性, 曳系性及び紡系性について. 片山將道, 坂場謙二), 高分子化學, Кобунси Кагаку, J. Chem. High Polym. 1956, 13, № 132, 148—152, 152—157; J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, 11, № 12, 793—795 (японск.; рез. англ.)

XVIII. Исследовалось влияние т-ры на характеристич. вязкость (η) и константу K' ур-ния Хиггенса разб. р-ров (0,5—10 *г/л*) полиакрилонитрила (I) в диметилформамиде (II) в капиллярном вискозиметре Оствальда при т-ре 10—100°. При т-ре 50—60° наблюдается деструкция I. Найдена следующая зависимость вязкости η от т-ры: $\log[\eta]=\log A + B'/T$; $B' = 299$. Для K' не найдено очень больших значений при т-ре в пределах 30—70°.

XIX. Исследовалось влияние т-ры (30—70°) и конц-ии (4—20%) на вязкость конц. р-ров I в II (степень полимеризации I 545, 1400, 3250) методом падения шарика. Относительная вязкость может быть рассчитана по ур-нию $\eta_{\text{отн.}} = (1 + ac)^K$, K = 11; зависимость вязкости от т-ры выражается ур-нием: $\log \eta_{\text{в пуазах}} = \log A + B'/T$, при $B' = 800—1600$ и энергии активации 3000—7000 *кал*.

XX. В результате изучения связи структурной вязкости и прядомости конц. р-ров (6—19%) I со степенью полимеризации 550, 1400, 3250 в II было найдено, что исследованные р-ры обладают структурной вязкостью и сходны в этом отношении с водн. р-рами поливинилового спирта; признаком хорошего прядения является сохранение прядомости после продолжительного выдерживания р-ра. Часть XVII см. РЖхим, 1957, 43017. А. Волохина

62274. К вопросу оценки вискозной целлюлозы. Часть I. Т р е й б е р, С т о к м а н (Zur Frage der Beurteilung von Viskose-Zellstofen. Teil 1. T r e i b e r E., S t o c k m a n L.), Svensk papperstidn. 1956, 59, № 5, 157—171 (нем.; рез. англ., шведск.)

Обзор методов характеристики вискозной целлюлозы. Рассмотрено влияние физ., хим. свойств и структуры целлюлозы на фильтруемость и прядомость получаемой из нее вискозы и свойства готового волокна. Библ. 102 назв. Г. Брахман

62275. Метод анализа вискозной целлюлозы. Ч ж а н Ц з ы - ч э н (人造絲漿分析 法簡介.張自成),造紙工業, Цзаочжи гун-е, 1957, № 1, 21—24 (кит.)

Для анализа пробу необходимо брать от $\geqslant$3% всей партии целлюлозы. Из кипы, предназначенной для анализа, берут 3 листа (один лист из середины кипы, второй на 0,25 кипы снизу или сверху и третий между

ними). Каждый лист делят на две части. Из первой половины листа определяют белизну, сорность, реакционноспособность, набухание в щелочах, вес 1 $м^2$ листа и влажность. Из второй половины вырезают полоску 6 *см* шириной, превращают ее в пух и определяют содержание α-целлюлозы, лигнина, жиров, золы и вязкость. Для определения пентозанов вместо бромид-броматного метода рекомендуется колориметрич. метод с применением 2,5-диокситолуола. При этом примеси метилфурфурола, CH_2O, CH_3COH и HCOOH не влияют на результаты определений. Для целлюлозы из лиственных пород рекомендуется определять пентозаны до и после обработки 7%-ной NaOH. Ким Хван

62276. **Новый способ получения тиоуретанов целлюлозы. Оллуэлт, Уотт** (New method for preparing cellulose thiourethanes. Allewelt Arthur L., Watt William R.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 1, 68—70 (англ.)

Тиоуретаны целлюлозы (I) получают взаимодействием Zn-ксантогената целлюлозы (II) с первичными аминами при 20° в нейтр. или близкой в нейтр. водн. среде. Полученные I имеют общую ф-лу $(C_6H_{10}O_5)_n$-$C_6H_9O_5CSNHR$, где R — алифатич., ароматич. или гетероциклич. радикал. Состав полученного I определяли по содержанию N и S, в отдельных случаях по полному элементарному составу. Предполагаемое строение I подтвердилось данными ИК-спектроскопии. Степень замещения (СЗ) I зависит от содержания CS_2 в вискозе (кол-во CS_2 в вискозе составляло 35,65, 85 и 100% от веса целлюлозы) и повышается с повышением содержания CS_2 до 85%; от конц-ии соли Zn в р-ре, применяемом для осаждения II из вискозного р-ра. С повышением $ZnSO_4$ от 1 до 10% СЗ I увеличивается с 0,26 до 0,32, однако повышение конц-ии $ZnSO_4 > 5\%$ сильно затрудняет отмывку II от ZnS. Повышение конц-ии амина в реакционной среде приводит к увеличению СЗ лишь до определенного предела. Так повышение конц-ии анилина >3% не влияет на СЗ. Повышение т-ры равно как и щелочности среды приводит к снижению СЗ. В качестве аминов применяли анилин, бензиламин, метиланилин, этиламин, амиламин, аллиламин и морфолин. I, полученные при взаимодействии II с анилином и бензиламином, содержали 1—2,5% N и растворялись в 3—8%-ной NaOH. Установлено, что I, растворимые в щелочи, дают только первичные амины, вторичные амины реагируют с II, но образующиеся I не растворимы в разб. щелочах. При обработке II третичными аминами получен продукт, не содержащий N. Ю. Вендельштейн

62277. **Волокна из фенилтиоуретана целлюлозы. Оллуэлт** (Cellulose phenylthiourethane fibers. Allewelt Arthur L.). Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 1, 71—78 (англ.)

Волокно формовали из щел. р-ра фенилтиоуретана целлюлозы (I) (8,5% I, 3% NaOH) в 30%-ный водн. р-р $(NH_4)_2SO_4$ при 5—10° со скоростью 60 *м/мин*. Полученное волокно 150/40 денье имеет прочность 1,60—2,07 *г/денье* и удлинение 5,7—9% в сухом состоянии и прочность 0,81—1,07 *г/денье* и удлинение 9,1—13% в мокром состоянии. Кривые напряжение — деформация для этого волокна подобны аналогичным кривым для ацетатного шелка. Волокно очень устойчиво к действию конц. HCl, по устойчивости к щелочам оно уступает вискозному и ацетатному волокнам. По устойчивости к нагреванию в сухом и влажном состоянии, равно как по способности окрашиваться, волокно близко к шерсти. Ю. Вендельштейн

62278. **Исследования в области получения новых волокон. Часть I. Полиамидные, полиэфирные и ацетатные волокна. Холл** (The search for and production of new fibres. Part 1. Polyamide, polyester and acetate fibres. Hall A. J.), Fibres, 1957, 18, № 1, 5—8 (англ.)

Краткий обзор способов получения и модификации свойств различных волокон. С. Савина

62279. **Волокна, получаемые из виниловых полимеров (акриловые волокна). Холл** (Fibres derived from vinyl polymers (acrylic fibres). Hall A. J.), Texture, 1957, 4, № 1, 19—21 (англ.)

Общие сведения о получении и свойствах виниловых волокон. Приведен список выпускаемых в настоящее время волокон этого типа с указанием фирмы — изготовителя, хим. состава, способа прядения и свойств. Р. Муромова

62280. **Свойства и перспективы развития волокон из поливинилового спирта. Дорсет** (Properties and possibilittes of polyvinyl alcohol fibres. Dorset B. C. M.), Text. Manufacturer, 1956, 82, № 984, 636—643 (англ.)

Описан способ получения волокна винилон из поливинилового спирта, указаны различные способы повышения водостойкости волокна, напр. путем обработки диальдегидами (глиоксаль, адипиновый альдегид, фталевый альдегид) вместо CH_2O или путем обработки парами метанола, этанола или перегретого пара при 120—225° и при повышенном давлении в течение 1 часа, с последующей стабилизацией CH_2O или глиоксалем. Другой способ заключается в обработке непрерывно движущегося волокна горячим воздухом или перегретым паром при 200—225° с одновременным воздействием в течение 30 сек. тока высокой частоты при напряжении 1600—2000 *в*, при длине волны 3—20 *м*. Сравнение свойств волокна винилон с другими волокнами. С. Савина

62281. **Упругость паров 6-капролактама. Моравек** (Tense par 6 — kaprolaktamu. Morávek Jiří), Chem. průmysl, 1957, 7, № 1, 49—51 (чешск.; рез. русск., англ.)

Измерены упругости паров 6-капролактама (I) при т-ре ~100°. Показано, что упругость паров при т-ре 80—140° отвечает ур-нию: $\lg p = 6{,}78 - 2344/T$ (*p* — упругость пара в *мм* рт. ст., *T* — абс. т-ра). На основании полученной диаграммы равновесия жидкость — пар в системе вода — I сделано заключение, что применяемую в пром-сти промывку волокна для удаления I водой целесообразно заменить отгонкой I с водяным паром. При регенерации I с использованием колонки из 5 тарелок можно получить ~98,5% мономерного I. Л. Песин

62282. **Волокно из полиэтилентерефталата. Бек** (Vezels van polyaetheentereftalaat. Beek F.), Plastica, 1956, 9, № 3, 130—134 (гол.; рез. англ., франц. нем.)

Краткий очерк развития произ-ва полиэтилентерефталата (I), методов получения волокна из I с мол. в. 8000—10 000. Приведены мех., хим. и текстильные свойства волокна из I, и области его применения. Библ. 23 назв. Л. Песин

62283. **Карбоксильные и карбонильные группы в целлюлозе, деструктированной в процессе предсозревания щелочной целлюлозы. Альвонг, Самуэльсон** (Carboxyl and carbonyl groups in cellulose degraded by aging of alkali cellulose. Alvång Folke, Samuelson Olof), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 2, 31—36 (англ.; рез. шведск., нем.)

Изучено образование COOH- и CO-групп в процессе предсозревания щел. целлюлозы на воздухе и деструкции ее при мерсеризации с добавлением к щелочи H_2O_2. В качестве исходного продукта использовался очищ. хлопок. Содержание COOH-групп определяли алкалиметрически по Самуэльсону и Веннерблому, при сокращении времени обработки щел. солевым р-ром до 3—5 час., при этом CO-группы целлюлозы не мешают

определению. При более длительной обработке получают ложные результаты вследствие образования слабых, растворимых к-т. Сравнение числа COOH-групп со степенью полимеризации, определенной осмотич. методом, показало, что целлюлоза, подвергнутая деполимеризации путем предсозревания при 25° содержала 1,1 COOH-группу на макромолекулу целлюлозы, а при 45° $\sim$1,3 COOH-групп. При мерсеризации целлюлозы в присутствии H_2O_2 число COOH-групп в целлюлозе $<$1 на макромолекулу. Содержание CO-групп, определяемых по модифицированному методу Гейгера и Висслера, оказалось больше в препаратах, мерсеризованных в присутствии H_2O_2, чем в подвергнутых предсозреванию. Ю. Вендельштейн

62284. **Изучение процесса ацеталирования диальдегидами волокон из поливинилового спирта. II. Ацеталирование терефталевым альдегидом. Т а н а б э, О н о** (ポリビニルアルコール纖維のジアルデヒドによるアセタール化に關する研究. 第2報 . テレフタル アルデヒドによるアセタール化 . 田邊健一,大野兼次), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 8, 543—548 (японск.; рез. англ.)

С увеличением конц-ии H_2SO_4, применяемой в качестве катализатора процесса ацеталирования поливинилового спирта терефталевым альдегидом (I), начальная скорость р-ции возрастает, но затем уменьшается в большей степени, чем в случае применения H_2SO_4 пониженной конц-ии. Для волокна, подвергнутого термообработке, а затем ацеталированного с присоединением нескольких, 10 и более или 20 мол.% I (при условии образования только поперечных связей между макромолекулами поливинилового спирта), устойчивость к воде сохраняется при т-рах до 100°, 120—130° и 140°, соответственно. Если даже непрогретое волокно ацеталировать с присоединением $\geqslant$20 мол.% I, оно устойчиво к воде до 100—140°. Это показывает, что I легче образует поперечные связи, чем глиоксаль. Обратимое удлинение волокна, ацеталированного I, очень велико, но прочность, разрывное удлинение и особенно прочность с узелком меньше чем для волокна, обработанного CH_2O. Специфич. влияние H_2SO_4 на скорость р-ции ацеталирования, прочность и удлинение волокна, по-видимому, обусловлено особым распределением поперечных связей между макромолекулами в волокне. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 8417. А. Волохина

62285. **Действие гидразина на терилен. А т к и н с о н, С п и к м а н** (Action of hydrazine on «terylene». A t k i n s o n J. C., S p e a k m a n J. B.), Chemistry and Industry, 1957, № 3, 74 (англ.)

Терилен очень чувствителен к действию гидразина (I). Полная деструкция в 2%-ном р-ре I в бутаноле происходит при 100° за 60 мин., а в 10%-ном р-ре за 5 мин. Гидразинолиз терилена может быть использован для его отделения из смесей с шерстью с целью регенерации последней. С. Савина

62286. **Образование дефектов при хранении от действия света. Возникновение полос на смешанных тканях из вискозного и ацетатного (матированного TiO_2) волокна, вследствие кажущейся разницы в пигментации. И в а н о в, Ш н е й д е р** (Un défaut de stockage par action de la lumiere: striures sur tissus viscose — acétate par suite de diférences apparentes de pigmentation dans les fibres (matées au TiO_2). I w a n o w N., S c h n e i d e r R.), Bull. Inst. text. France, 1956, № 63, 7—13 (франц.; рез. англ.)

Показано, что полосы в местах сгиба выглядят более матовыми, что связано с деструкцией ацетатного волокна под действием света. В результате деструкции вокруг гранул TiO_2 образуются участки разрушенной целлюлозы с показателем преломления, отличным от показателя нормального ацетатного шелка. С. Савина

62287. **Количественный анализ волокон на основе различного удельного веса; в частности — смесей из шерсти и штапеля (вискозное и медноаммиачное волокно). Сообщение II. Ф р и з е р** (Die quantitative Faseranalyse auf Grund des verschiedenen spezifischen Gewichtes; insbesondere die von Gemischen aus Wolle/Zellwolle (Viskose-und Kupferfaser) II. Mitt. F r i e s e r E r i c h), Textil-Praxis, 1956, 11, № 10, 1009—1010 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описан седиментационный метод разделения, основанный на разнице уд. весов исследуемых волокон. Определяется кол-во различных волокон в смеси при помощи жидкости, не действующей на волокна и имеющей уд. вес по величине средний между уд. весами разделяемых волокон. Для колич. разделения двух компонентов разница в их уд. весах должна быть $\geqslant$0,08. Этот способ прост и точен. Приводится таблица уд. весов многих натуральных, синтетич. и искусств. волокон. Уд. веса определяли в чистейшем бензоле при 20°. Наличие пропиток на вискозных и медноаммиачных волокнах сказывается на уд. весе незначительно, в пределах 0,02—0,03 *г/см*³. Для анализа волокнистый материал промывают применяемой для анализа жидкостью, очень мелко нарезают, или размалывают, и навески в 0,1—0,3 *г* помещают в прибор для анализа (приведен рисунок), в который заливается и жидкость для седиментации. Для смеси шерсти со штапелем в качестве таковой берется трихлорэтилен с несколькими каплями 96%-ного спирта или хлороформ. После встряхивания и отстаивания шерсть всплывает к верху, а штапель оседает на дно. Жидкость с волокнами легко колич. разделяется, оставшиеся на приборе волоконца смываются спиртом, а разделенные волокна высушиваются до постоянного веса. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 42500. Р. Нейман

62288 Д. **Вытяжка при шлихтовании основ из вискозного филаментарного шелка. Б у б н о в а Е. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. техстильн. ин-т. М., 1957

62289 П. **Метод получения синтетического волокна, растворимого в воде. М а ц у м о т о, М а э д а, О с у г и** (水易溶性の合成纖維 , 皮膜その他の成型物の製造法. 松本昌一, 前田正泰 , 大杉鉄郎) [倉敷レイヨン株式會社, Курасики Рэйн Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6485, 13.09.55

Поливиниловый спирт (ПС) в воде при т-ре $\sim$20° только набухает, а растворяется при т-ре $>$70°, что осложняет получение прядильных р-ров. Предлагается формовать волокно (В) из сополимеров винилового спирта и ароматич. спирта (I), который растворяется в воде при $\sim$20°. При содержании в сополимере 2,2 мол.% I он растворяется в воде при 30°, полученное В из этого сополимера имеет прочность 3,3 *г/денье*, равную прочности В из ПС. Обычно содержание I в сополимере составляет 2—5 мол.%. В формуют из водн. р-ра сополимера в водносолевую ванну. С повышением содержания I $>$ 5 мол.% затрудняется коагуляция В. Для формования В можно применять также смесь ПС и сополимера, содержащего $>$2 мол.% и $<$5 мол% I, которая также растворяется в воде при т-ре $<$50°. Из водн. р-ра формуют В и пленки, которые затем обрабатывают в-вами, сообщающими им нерастворимость. Напр., 9 ч. арилацетата, 291 ч. винилацетата и 0,9 ч. перекиси бензоила перемешивают и нагревают при 60°. Через 1—2 часа начинается полимеризация, которая до 50% превращения мономера в полимер протекает по блочному способу, а затем прибавляют 10—30% CH_3OH и через 24 часа полимери-

зуется 90% мономера. Отделяют нерастворившуюся часть, растворяют в CH_3OH, прибавляют NaOH и получают белый порошкообразный полимер. Из 13%-ного водн. р-ра сополимера формуют В в водн. насыщ. р-р Na_2SO_4. Прочность В 3,3 *г/денье*, В растворимо в воде при 23°. В другом примере формуют В аналогичным способом из смеси сополимера (4,4 мол.% I) и ПС (1 : 1). Прочность В 3,0 *г/денье*, В растворимо в воде при 30°. Ким Хван

62290 П. Усовершенствование прядильных растворов. Каммингс (Perfectionnements à des solutions de filage. Cummings Percival W. Jr) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1108172, 10.01.56

Патентуется способ получения прядильных р-ров из тройных сополимеров, состоящих из 2—15% метилакрилата, винилацетата, акриламида и (или) метакриламида, 1,5—15% винилпиридина или его производных и акрилонитрила. Р-рителем для полученного сополимера является конц. водн. р-р соли, образующей в воде сильно гидратированные ионы, напр. NaCNS или другой водорастворимый тиоцианат. Производные винилпиридина имеют общую ф-лу $(R)_{(5-n)}C_5H_{n-1}(N)CH{=}{=}CH_2$, где R — H или алкил, а n — целое число от 1 до 5. Средний мол. вес сополимера 40 000—100 000. Напр., в сосуде из нержавеющей стали смешивают 1420 ч. воды, 7000 ч. 57,5%-ного водн. р-ра NaCNS и 1140 ч. сухого, дробленного тройного сополимера, состоящего из 4,5 вес. % метилакрилата, 2,5% 2-метил-5-винилпиридина и 93% акрилонитрила. Смесь медленно перемешивают ~16 час. Р-р фильтруют через прессованную вату, вакуумируют с целью удаления воздуха, затем нагревают до 73° и формуют волокно через фильеру с 40 отверстиями (d — 90 μ) в 10%-ный водн. р-р NaCNS при —1,5°. Полученное волокно хорошо промывают, вытягивают в 7,4 раза в кипящей водн. ванне, сушат непрерывно на горячих валах и наматывают со скоростью 60 *м/мин*. Титр шелка ~100 денье, прочность 3,1 *г/денье* в сухом и 2,5 *г/денье* в мокром состоянии, удлинение 20 и 21% соответственно. Волокно хорошо окрашивается в темные тона кислотными красителями. С. Савина

62291 П. Усовершенствование способа получения белковых растворов (Perfectionnements aux solutions de protéines) [Unilever N. V.]. Франц. пат. 1111554, 01.03.56

Патентуется способ получения прядильного р-ра из глобулярного белка (арахиса или сои) путем непрерывной добавки к р-ру или суспензии белка и щелочи в таком кол-ве, чтобы время старения р-ра с момента добавки щелочи и до прядения не превышало 0,5 часа. Вязкость р-ра при прядении должна быть максим. или близкой к максим. Напр.: из белка соевых бобов готовят р-р с pH 10—10,5%, содержащий 12,5% твердого в-ва. Р-р выдерживают под вакуумом, затем дозирующим насосом перекачивают в смеситель, в который одновременно дозируют водн. р-р щелочи с таким расчетом, чтобы получить прядильный р-р, содержащий 12,2% твердого в-ва при pH 12,63. Время старения 7 мин. (время достижения максим. вязкости для данного р-ра 12 мин.). Р-р продавливается через фильеру на 5000 отверстий (d — 90μ) в коагуляционную ванну, содержащую 6% NaCl и 6% CH_3COOH. С. Савина

62292 П. Производство альгиновых волокон. Таллис, Клотуэрти (Production of alginate threads. Tallis Ernest E., Clotworthy Harold R. S.) [Courtaulds Ltd]. Канад. пат. 516480, 13.09.55

Водно-щелочной прядильный р-р, имеющий pH 6,0—9,5, содержит 50—15 вес. % альгината и гипосульфиты Na или K или NH_4, которые добавляются для понижения вязкости, составляющей 35—70 сек. (по падению стального шарика диам. 0,32 *см* в цилиндре высотой 20 *см* и диам. 2 *см* при т-ре прядильного р-ра 25°). А. Волохина

62293 П. Способ обработки текстильных волокон из линейных высокополимеров на основе ε-капролактама. Венгер (Verfahren zur Nachdehandlung von Textilfäden aus linearen Hochpolymeren auf Basis von ε-Caprolactam. Wenger Fritz) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ, кл. 29b, 3/60. № 949. 430, 20. 09. 56

Для удаления водорастворимых низкомолекулярных соединений (НМС) из волокон, полученных на основе ε-капролактама, после обработки волокон на бобинах горячей водой их подвергают отжиму. Напр.: шелк Nm225/16, полученный из ε-поликапроамида, перематывают в процессе крутки на бобины, затем промывают 30—60 мин. водой при 90—95° и отжимают в течение 5—15 мин. в центрифуге. После отжима шелк сушат 2—4 часа при 95—100°. После сушки волокно получается блестящим и не содержит НМС. При обработке шелка без отжима значительно увеличивается время сушки (12—15 час. при 95—100°) и шелк выглядит матовым, вследствие выделения на его поверхности НМС. С. Савина

См. также: Свойства, облагораживание и отделка 60746, 60749, 60750; 60766, 61720, 61732, 61733, 61739, 61742, 61744, 61749, 61752, 61754, 61757, 61759, 61774.

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

62294. Новые методы получения растительных масел. Зингер (Metode noi de lucru pentru obţinerea uleiurilor vegetale. Singer M.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 8, 16—17 (рум.)

Обзор методов и аппаратуры, используемой в последнее время в маслобойной пром-сти в СССР и других странах. Подчеркивается все бóльшее значение, которое придается усовершенствованию способов жарения и непрерывному методу экстракции растительных масел из семян. Отмечаются новые предложенные методы — фильтрации-экстракции и прессования с добавкой к мезге капиллярноактивных в-в (Na_3PO_4, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ и др.), не получивших пока широкого промышленного распространения. А. Марин

62295. Сезонные изменения в характере липоидов испанских земляных орехов. Пиккетт, Холли (Seasonal variation in character of lipides in pure lines of spanish peanuts. Pickett T. A. Holley K. T.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1956, **33**, № 12, 650—652 (англ.)

Предполагалось, что испанский арахис более чувствителен к прогорканию по сравнению с арахисом другого происхождения, что объяснялось несколько более высоким содержанием в нем глицеридов линолевой к-ты. Однако в работах по селекции испанского арахиса, менее чувствительного к прогорканию, не была обнаружена меньшая ненасыщенность извлеченного из него масла. Г. Фрид

62296. О важности подготовительных операций семян и жмыхов, подвергающихся экстракции при помощи растворителя. Мускари-Томайоли (Circa l'importanza della preparazione dei semi e dei panelli da inviare all'estrazione a mezzo solvente. Muscari Tomajoli Francesco). Olii miner., grassi e saponi, colorai e vernici, 1956, **33**, № 10, 350—352 (итал.; рез. англ., франц., исп.)

Найдено, что выхода при экстракции зависят в значительной степени от предварительной обработки семян и жмыхов, в частности, от степени измельчения.
Л. Фрейдкин

62297. Новые способы извлечения оливкового масла. Руссо (Les procedes modernes d'extraction de l'huile d'olive. Rousseau P. M.), Bull. afric., 1956, **11**, № 106, 9—10 (франц.)

Обзор различных способов извлечения оливкового масла. Описание современных способов и критика их недостатков.
В. Белобородов

62298. Рационализация переработки масличных семян. Вернуа (Rationalisierung in der Ölsaaten — Verarbeitung. Vernois G.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 24, 714—715 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описано применение двухшнековых прессов непрерывного действия. Отжатие масла может производиться одновременно двумя прессами: одним — форпрессование (остаток масла 25—30%), другим — полное прессование до 4—5% масла в жмыхе. По другому варианту оба пресса используются для форпрессования. В этом случае жмых с 12—15% масла идет на экстракцию. Имеются также прессы, в которых предварительно измельченный и сильно нагретый материал прессуется за один раз до 4—5% масла в жмыхе, который является хорошим кормовым средством. В последние годы этот способ находит возрастающее применение. Дано описание такого одношнекового пресса «Титан» с аппаратом для нагревания и сушки (расход пара 200—330 *кг* в час, мощность по пальмовым орехам и копре при работе в одно прессование 50—56 *л. с.*; производительность 540—570 *кг* в час. пальмовых орехов или 815—850 *кг* копры; содержание масла в жмыхе 5%). При использовании «Титана» для форпрессования до 12—15% масла в жмыхе производительность его по пальмовым орехам достигает 2250—2500 *кг/час*. Вес пресса 14 *т*.
Г. Шураев

62299. Производство хлопкового масла. Технология экстракции. Часть 2. Пилетт (L'huilerie de coton. Technique de l'extraction. 2-ème partie. Pilette M.), Oléagineux, 1955, **10**, № 6, 399—407 (франц.)

Подробно описан непрерывный процесс произ-ва хлопкового масла с применением экспеллера «Super Duo» Андерсона с автоматич. управлением. Дана схема одного из вариантов экспеллера и установки крупного произ-ва с использованием 2 экспеллеров ускоренного действия последней конструкции. Описана очистка масла-сырца от механич. примесей. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 36142.
А. Марин

62300. Рафинированное масло «В» в свете современных достижений техники. Доро, Садини (L olio rettificato «B» alla luce delle moderne acquisizioni tecniche. Doro Bartolomeo, Sadini Vittorio), Boll. lab. chim. provinc., 1956, **7**, № 3, 93—103 (итал.)

Обзор литературы о масле из оливковых выжимок, краткое описание производственных методов получения рафинированного масла «В», анализ его основных физ.-хим. констант, исследование причин аномалий аналитич. показателей. Предлагается, в зависимости от исходного продукта и метода обработки, разделять «В» на регенерированное и этерифицированное. Даны предельные значения основных физ.-хим. констант этих масел. Библ. 24 назв.
Л. Фрейдкин

62301. Ультрафиолетовый спектрометр и контроль льняных масел в промышленности. Пушон (Le spectrophotométre ultra-violet et le contrôle industriel des huiles de lin. Pouchon G. F.), Chimie et industrie, 1957, **77**, № 3, 547—554 (франц.; рез. англ., исп.)

Показана возможность применения спектрофотометрич. анализа для определения содержания линоленовой (I) и линолевой (II) к-т в льняном масле (М). Взвешенный образец М (~100 *мг*) нагревают 25 мин. в колбе из пирекса в присутствии р-ра КОН в CH_2OH — CH_2OH в термостате при т-ре 180°, быстро охлаждают, разбавляют спиртом и оставляют на 3 часа в холодильнике. Фильтруют и разбавляют спиртом и снимают УФ-спектр. Содержащиеся в М I и II при нагревании со щелочью изомеризуются в соответствующие *изо*-кислоты с сопряженными двойными связями, дающие характерные кривые с максимумом при 268 *мμ* и 234 *мμ*, по амплитуде которых определяют содержание I и II в М. Содержание олеиновой к-ты вычисляют по йодному числу(ИЧ), содержание насыщ. к-т по кислотному числу. Исследован состав образцов М, полученных из разных стран в течение 1953—1955 г. Приведены средние данные о составе различных М, его зависимость от ИЧ. Приведены кривые поглощения.
В. Красева

62302. Современные успехи в анализе масел и жиров, в частности в области микрометодов. Уолли (Recent advances in methods of analysis of oils and fats with special reference to microanalytical procedures. Whalley C.), Paint Technol., 1956, **20**, № 221, 47—50 (англ.)

Даны схемы выполнения некоторых колич. анализов и фотографии аппаратуры, применяемых, напр. при определении С и Н по улучшенному методу Прегля и галогенов в микроаппарате Гроте (The Analyst, 1952, **77**, № 920, 584), карбонильных групп с помощью солянокислого гидроксиламина или семикарбазида и др. Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1957, 32792.
Б. Б.

62303. Растворимость некоторых растительных масел в этиловом спирте. Дас, Гхош (A note on the solubility of some vegetable oils in ethyl alcohol. Das S. P., Ghosh B.), Indian Soap J., 1956, **22**, № 2, 27—28 (англ.)

Изучалась растворимость растительных масел мангозы, кунжута, арахиса и хлопка в 95—99%-ном этиловом спирте. Отмечается, что образцы одного и того же масла, полученные из разных источников, значительно различаются по растворимости. Поэтому необходим полный статистич. материал для установления причины существования значительной разницы растворимости образцов между группами и выяснения зависимости этого от растворимости образцов в пределах одной группы.
А. Баскакова

62304. Уравнение Лоренца-Лоренца и новая аналитическая константа для жиров (топленого масла) и масел. Часть I. Горчичное масло. Чаттерджи, Чандра (Lorentz-Lorenz expression as a new analytical constant for fats (ghee) and oils. Part I. Chatterji A. C., Chandra Umesh), Z. analyt. Chem., 1956, **153**, № 6, 418—423 (англ.)

Подтверждена применимость предложенной ранее методики определения уд. и мол. рефракции для характеристики жиров и масел (Nayar M. R. и др., Current Sci., 1950, **19**, 54) к анализу горчичного масла (ГМ). Уд. рефракция ГМ разного происхождения составляла 0,30514—0,30604, а мол. рефракция 293, 24—294,13. Установлена линейная зависимость между мол. рефракцией и содержанием ГМ в смеси с кунжутным маслом, применяемым для фальсификации ГМ.
Д. Васкевич

62305. По поводу статьи «Идентификация следов изовалериановой кислоты в животном масле, фальсифицированном гидрогенизированным дельфиньим жиром». Фабрис, Витальяно (A proposito della «identificazione di trace de acido iso-valerianico nel burro sofisticato con olio di delfino idrogenato». Fabris A., Vitagliano M.), Olii miner grassi e saponi, colori e vernici, 1955, **32**, № 3, 61—62 (итал.)

Для открытия в масле изовалериановой к-ты (I) использован метод хроматографии на бумаге (Nature, 1950, 166, 522). Применяли гидрогенизированный дельфиний жир с числом Рейхерта — Мейсля — Вольного 25. Доказана применимость методики для обнаружения <2,5% примеси. Изменения, внесенные в ранее описанный метод, заключаются: 1) в применении для хроматографии 0,04 *мл* р-ра аммонийных солей летучих к-т вместо 0,025 *мл* р-ра калийных солей; 2) в устранении с хроматограммы, благодаря применению NH_3, пятна KOH. Авторы считают, что применяемая методика (см. РЖХим, 1956, 8489) менее пригодна для обнаружения I в сливочном масле. А. Верещагин

62306. Изучение и определение диацетила в итальянском коровьем масле. 2. Броджони (Recherche et dosage du diacetyle dans les beurres italiens. Brogioni Manlio), 2 note. Ann. falsific. et fraudes, 1956, 49, № 576, 499—501 (франц.)

Показано, что в коровьем масле, полученном различными методами в различных итальянских провинциях, в 1 *кг* содержится 0,25—2 *мг* диацетила, определенного ранее описанным методом (См. РЖХим, 1957, 29060). Для большей точности диацетил определен также спектрофотометрич. методом. Е. Смольянинова

62307. Метод быстрого определения йодного числа рыбьих жиров. Лазаревский А. А., Сергеева Т.В. (魚油の沃素價の決定法. ラザレフスキー A. A. セルゲーエヮ T. V.), ソ連經濟, 輕工業レポート, Сорэн кэйдзай. Кэйкогё рэпото, Рапорт легкой пром-сти, 1956, № 14—15, 13—17 (япон.). Перевод. См. РЖХим, 1957, 2777.

62308. Изучение антиокислительных свойств рыбьего жира. III. Экстракция спиртом. IV. Свойства спиртовых экстрактов. Татино, Танака, Китамикадо (肝油の抗酸化性に關する研究. III. アルコール抽出の抗酸化性. IV. アルコール抽出物の性質. 立野新光, 田中晴夫, 物北御門學), ビタミン, Витамин, Vitamines, 1954, 7, № 8, 724—726; 726—728 (японск.)

Часть II см. РЖХим., 1957, 43070 Э. Т.

62309. Сохранение масел. Часть 2. О противоокислительном действии пальмитата аскорбиновой кислоты на некоторые растительные масла. Черутти (La conservazione degli oli. II nota. Sull'azione antiossidante del palmitato di ascorbile in alcuni oli vegetali. Cerutti Giuseppe), Olearia, 1956, 10, № 7—8, 130—132 (итал. рез. англ., нем., франц.)

Сообщается о положительных результатах опытов по сохранению растительных масел (оливкового, арахисового и т. д.) сроком до 6 месяцев, при добавлении 0,02—0,04% пальмитата аскорбиновой к-ты. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 39578. Л. Ф.

62310. Замедление прогоркания рафинированного оливкового масла посредством обработки его лимонной кислотой. Штейнкамп (Inhibición del enranciamiento del aceite de oliva refinado por tratamiento con ácido cítrico. Steinkamp G.), Grasas y aceites, 1956, 7, № 2, 89—93 (исп.; рез. англ., нем., франц.)

Указано, что дезодорация нейтрализованного, отбеленного и профильтрованного оливкового масла в присутствии лимонной к-ты (I) повышает его устойчивость в среднем на 180—200%. Из всех продуктов распада I наилучшим антиоксидантом является цитраконовая к-та. Поэтому при дезодорации необходимо создать такой режим т-ры и давления, который обеспечит получение наибольших кол-в этой к-ты. Опыты проводили при 190° и 160° и при давл. 30 *мм* и 60 *мм*. Степень прогорклости устанавливалась определением перекисного числа. I вводили в кол-ве 0,01%, 0,05% и 0,1%. Дальнейшее увеличение кол-ва I не повышает устойчивости масла. В. Машкин

62311. Изоолеиновые кислоты в гидрированных маслах и факторы, влияющие на их образование. Дас, Кумар (Iso-oleic acids in vanaspati and the factors affecting their formation. Das C. R., Kumar Sushil), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C) 15, № 11, 654—656 (англ.)

Приведены результаты определения содержания изоолеиновых к-т в 5 сортах продажных гидрированных масел (колебание от 34,7 до 48,7%), а также результаты определения изоолеиновых к-т в опытных образцах, полученных гидрированием масла земляных орехов на пяти Ni-катализаторах (содержание образовавшихся изоолеиновых к-т 26—40%). С. Розеноер

62312. Исследования жирных кислот при помощи хроматографии на бумаге. Яки (Papierchromatographische Untersuchungen von Fettsäuren. Jaky M.), Fette, Seifen, Austrichmittel, 1956, 58, № 9, 721—724 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Жирные к-ты и их природные смеси исследовались по методу Кауфмана и Нича (см. РЖХим, 1956, 41600). Найдено, что р-ры стеариновой, пальмитиновой, олеиновой, линолевой и линоленовой к-т в уксусной к-те различной конц-ии на импрегнированной бумаге дают отдельные пятна. Полное разделение пальмитиновой и олеиновой к-т достигается только при малом содержании пальмитиновой к-ты. Возможно, что в льняном масле содержится еще один изомер линолевой к-ты. Закон Фишера, характеризуемый ур-нием $T = K \lg C + b$, где: T — площадь пятна жирной к-ты, C — ее конц-ия и K и b — константы, подтвержден исследованиями с хроматографированием жирных к-т, что позволяет по данным замеров площади пятен планиметром производить колич. определения отдельных компонентов. В. Белобородов

62313. Простой метод доказательства присутствия парафина в восковых смесях. Хеслер (Eine einfache Nachweismethode für Paraffin in Wachsgemischen, II, Mitt. Hessler W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 8, 602 (нем.; англ., франц., исп.)

Указано, что присутствие парафина в восковых смесях не всегда может быть доказано ранее описанным методом с мочевиной [«вымеливание» парафина на поверхности воска в месте соприкосновения с конц. р-ром мочевины] (см. РЖХим, 1957, 6416). Для выполнения р-ции по этому методу необходимы дополнительные условия, а именно: отсутствие гладкой поверхности исследуемых образцов и проведение р-ции при т-ре на 15—20° ниже точки плавления воска. Если при отливке образцов получаются гладкие поверхности, то их необходимо сделать искусственно шероховатыми. При превышении указанной т-ры иногда имеет место выделение масляных составных частей воска, которые затрудняют определение. Г. Шураев

62314. Полиэтилены как компоненты восковых композиций. Кзелик (Polyäthylene als Wachskompositon-Komponenten. Kselik Georg), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 18, 525—528 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Свойства полиэтиленов (ПЭ): интервал плавления, адгезионная способность, водоупорность, прозрачность, твердость при повышенной т-ре, дают основание для применения их в восковых композициях. Проницаемость в отношении паров воды дает преимущество их пленкам перед восковыми. Восковые композиции с ПЭ производятся в США под названиями: сольвавакс, корнеловакс, церакс. В Германии производится полиэтиленовый «воск А». ПЭ сообщают естественным и искусств. воскам способность связывать масла и при нагревании соединяться с ними в любых соотношениях. Кроме устойчивых гомог. рыхлых паст, ПЭ могут образовывать твердые продукты с блестящей поверхностью. При изготовлении восков для обуви и полов вследствие

более высокой т-ры застывания ПЭ розлив восковых композиций производится при 70°. Вязкость смесей ПЭ с парафином, точки плавления и размягчения смесей, т-ра помутнения и числа пенетрации показаны графически. Отмечается, что смесь ПЭ с парафином в соотношении 8 : 2 имеет большую твердость, чем сам ПЭ. Низкомолекулярные ПЭ с помощью морфолин- или аминометилпропанололеатов могут применяться для изготовления водновосковых дисперсий, дающих блестящие покрытия без полировки, вместо шеллачных и др. По испарении воды они дают скользящие водоупорные нелипкие пленки. Г. Шураев

62315. Формовка и упаковка восков. Бентин (Formung und Verpackung von Wachsen. Benthin G.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 15, 437—441 (нем.; рез. англ., франц. исп.)

Обсуждены способы перевозки воска (В) в жидком состоянии — в обогреваемых паром котлах, в твердом— в плитах, блоках и бочках. Для получения удобных для опорожнения пирамидальных плит розлив В производится шлангом вручную или механизированным способом. Формы для В, во избежание коррозии, изготовляются из алюминия. Для изготовления плит большого формата применяются мыльно-холодильные прессы, производительностью 8—16 *т* в сутки в зависимости от т-ры плавления и других условий. Наиболее рациональный способ упаковки — джутовые или льняные мешки емкостью до 50 *кг* для плит от 3 до 10 *кг* и бумажные многослойные для блоков в 50 *кг*. Применяется также порошкообразная форма (распылением), чешуйчатая и хлопьевидная (вальцеванием) и мелко цилиндрич., получаемая на машинах, на вальцах которых высверлены цилиндрич. отверстия, заполняемые В при т-ре ~30° ниже точки застывания. Упаковка В в мешки механизирована. Вальцы изготовляются из стали. Наиболее целесообразная величина кусков В 20—70 *мм*, форма цилиндрич. Насыпной вес такого В 0,45—0,52. Упаковка — мешки по 30—50 *кг*. Г. Шураев

62316. Проблемы мыловарения. Финиция (I problemi dell 'insaponificato. Finizia A.), Riv. ital essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1956, 38, № 10, 462—465 (итал.)

62317. Применение перекисных соединений в мыловарении. Дёрфель (Sauerstoffverbindungen für die Praxis des Seifensieders. Dörfel E.), Seifen-Öle-Feffe-Wachse, 1956, 82, № 3, 56; № 4, 77—78; № 5, 101; № 6, 127—128; № 7, 153 (нем.)

Приведены краткие сведения о структуре перекиси водорода (I), перекисных соединений и принципа анализа их. Указано, что жиры, подлежащие отбелке I, предварительно рафинируют, после чего к ним добавляют при 60—70° 0,5—2% I, конц-ия которой может достигать >30%. Расход I зависит от качества жира; нейтр. жир отбеливается легче, чем жир с большим содержанием свободных жирных к-т. Продолжительность отбеливания 1—3 часа. После отбелки жир промывают. Перборат натрия для отбелки мыла (М) не применяется, главное его применение в порошкообразных моющих средствах, куда он входит в кол-ве 6—10%. Дана краткая характеристика перкарбоната, перпирофосфата, персульфата (II) и других солей, содержащих перекисный кислород. Указано, что хорошим стабилизатором перекисных солей является силикат магния (III). II может быть введен в МС двумя путями: а) смешением порошка с сульфатом магния и метасиликатом натрия, в результате чего образуется III. В этом случае наблюдается осаждение III на ткани, и она приобретает жесткий гриф; б) прибавлением к МС готового III. В этом случае III в меньшей степени стабилизирует перекисные соединения, но при этом не наблюдается отрицательных явлений, указанных выше. Отмечаются преимущества отбелки М с помощью II по сравнению с хлором. При отбелке II не производит изменений качества М, а при отбелке хлором остается неприятный запах в М и оно ухудшается вследствие взаимодействия с хлором. II имеет преимущества также по сравнению с отбелкой М восстанавливающими в-вами, под влиянием которых М приобретает неприятный запах, а прозрачные жидкие М мутнеют. II применяется только для отбелки М; в МС II не применяется. В качестве отбеливающего средства может быть использован также хлорит натрия ($NaClO_2$) (IV), поступающий в продажу в виде легко растворимого в воде порошка. Однако, при соприкосновении твердого IV с органич. в-вами возникает пламя и происходят взрывы, поэтому IV можно применять для отбелки только в виде р-ров. Они агрессивны, устойчивыми материалами являются сталь V4A и керамика. Отбелку IV предложено производить при 50—60° в течение 2—6 час. Расход IV 0,3—1,2% от веса жира. Указано, что применять IV следует только для отбелки жиров и масел, но не для отбелки М и МС. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 39595. Ф. Неволин

62318. Улучшение качества тауалетных мыл посредством применения вакуумного пресса двойного действия. Цильске (Qualitätsverbesserung von Feinseifen bei Verwendung geeigneter Vakuum — Doppel — Strangpressen. Zilske Heinz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 1, 6 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изложены соображения о причинах повышения качества туалетных мыл, при механич. обработке которых применяется вакуум-пресс двойного действия. Г. Шураев

62319. Производство прозрачного мыла в Индии. Дас (Transparent soap manufacture in India. Das Tapan Kumar), Indian Soap J., 1956, 22, № 4, 78—85 (англ.)

Обсуждается структура, свойства и технология приготовления прозрачных мыл. Указано, что опыты по замене животных жиров в жировой рецептуре прозрачных мыл растительным жиром дали положительный результат. Ф. Неволин

62320. Правило фаз в мыловаренной промышленности. Финиция (Sulla regola delle fasi nell'industria saponiera. Finizia Antonio), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1956, 38, № 9, 412—415 (итал.)

62321. Твердые мыла для текстиля. Фок (Feste Textilseifen. Fook Milos), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 26, 771; 1957, 83, № 1, 6; № 2, 32; № 3, 56 (нем.)

Приведены требования, предъявляемые к мылам, применяемым в текстильной пром-сти, и причины, обусловливающие эти требования. Дается классификация мыл по методу назначения. Приводятся качеств. показатели оливкового и хлопкового масел, являющихся сырьем для произ-ва марсельского мыла, и описан способ получения этого мыла. Вследствие наличия загрязнений в указанных маслах, рекомендуется их предварительная очистка водн. р-ром NaCl (8—10° Bé) при соотношении масла и р-ра соли 3 : 1. Очень загрязненные масла очищаются серной к-той крепостью 66° Bé в кол-ве 1—2% на исходное масло. Описана методика очистки серной к-той и р-ром NaCl. Дана характеристика твердого K-мыла и способ его получения. Указаны области применения текстильных мыл. Рекомендуются мыла для стирки аппретуры, шерсти, натурального и искусств. шелков. М. Рейбах

62322. Дезинфицирующие и дезодорирующие мыла. Хаузам (Desinfizierende und desodorierende Seifen. Hausam W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 25, 703—704 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 28863

62323. Поверхностноактивные вещества. Мерфет (Surface active agents. Murphet K. Da-

v i d), Chem. Ind. and Engng, 1956, **7**, № 5, 51—54 (англ.)

Краткие сведения о поверхностных явлениях, классификация поверхностноактивных в-в и области их применения. Ф. Неволин

62324. Старые и новые моющие и смачивающие средства. Пфейль (Alte und neue Wasch- und Netzmittel. P f e i l E.), Chem. Labor und Betrieb, 1956, **7**, № 7, 299—307 (нем.)

Обзор современных синтетич. моющих средств и соображения относительно механизма моющего действия. Ф. Неволин

62325. Производство и применение сырья для моющих средств. Маннек (Herstellung und Einsatz von Waschrohstoffen. M a n n e k H e r b e r t), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 18, 509—510; № 19, 539—540 (нем. рез. англ., франц., исп.)

62326. Синтез алкилбензолов, служащих основой для производства синтетических моющих средств на заводе Стандарт Кульман в Марселе. Ге (Synthese des alkyls-benzène servant de base pour la fabrication des détergents á l'usine Standard Kuhlmann á Marseille. G a y R a y m o n d), Ind. nat., 1956, № 1, 1—10 (франц.)

Описано получение алкилбензолов: из парафиновых углеводородов и из полимеров пропилена. Применяют парафиновые углеводороды с узкими границами кипения, содержащие $\leqslant 2\%$ олефинов и небольшие кол-ва ароматич. углеводородов. Хлорирование углеводородов производят непрерывно в батарее из нескольких стальных, выложенных свинцом аппаратов. Полученными алканхлоридами алкилируют бензол, взятый в 4-кратном кол-ве в присутствии $AlCl_3$ (I) или металлич. Al в порошке превращающегося в процессе р-ции в I. I добавляют в кол-ве 4—6% от углеводородов. Ф. Неволин

62327. Моющие пасты для рук. Франц (Handwaschpasten. F r a n z F.), Seifen-Öle Fette-Wachse, 1956, **82**, № 20, 581—585 (нем.; рез., англ., франц., исп.)

Приведены общие требования к составу, качеству и виду моющих паст (П) для рук. Описано получение П из соевого и льняного масел с р-рителями, из которых тетрахлорэтилен и тетрамин имеют преимущество перед другими, первый из-за меньшей летучести, второй как менее вредный. Качество П зависит от добавок механически действующих и всасывающих загрязнения в-в: бентонитов, шпата, кварцевой муки, глины, опилок. Состав должен соответствовать роду загрязнений. Из новых р-рителей рекомендуется 2,2-диметил-4-оксиметилдиоксолан-1,3, не раздражающий кожу. Приведены рецептуры П на основе сульфонатов жирных и поливиниловых спиртов, полиакрилатов, эфиров целлюлозы и пр. Рекомендуется добавление пластифицирующих в-в: глицерина, гликоля, сахара, а также спирта и отдушки. Сухие моющие средства для рук не являются совершенно безводными, так как название их относится не к составу, а к процессу удаления загрязнений. Для загущения низковязких П применяют высокодисперсную кремневую к-ту или препарат «аэрозил», кол-во которого меняется в зависимости от требуемой консистенции и р-рителей. Г. Шураев

62328. Моющие средства для ускоренной стирки. Уль (Produits pour lavage accéléré. U h l O.), Blanchteint., 1956, № 38, 54—55; Nettoyage automat., 1956, № 23, 18—19 (франц.)

Моющие средства подобного типа сами по себе не моют быстрее, но позволяют организовать новый метод стирки, экономящий время. Они состоят из синтетич. поверхностно-активного в-ва, фосфатов, пербората, стабилизаторов кислорода, оптич. отбеливателей, но не содержат щел. продуктов, которые заменены сульфатом натрия. Действие моющих средств для ускоренной стирки обусловлено наличием в них конденсированных фосфатов. Роль и значение последних заключаются в уменьшении жесткости воды, повышении моющей способности активного в-ва, увеличении диспергирующей и пенообразующей способности и облегчении полоскания белья (т. е. более быстром удалении с ткани активного в-ва). Ф. Неволин

62329. Рецептуры и характеристика современных синтетических моющих средств. Шон (The formulation and performance of modern synthetic detergents. S c h o n F r a n k), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, **30**, № 1, 56—60. Discuss. 60—61 (англ.)

Обзор современных синтетич. моющих средств и области их применения. Конденсированным фосфатам приписывается способность предохранять ткань от посерения при многократных стирках. Такие фосфаты входят в рецептуры в кол-ве 33—50%. Силикат натрия предохраняет прачечное оборудование от коррозии синтетич. моющими средствами. Карбоксиметилцеллюлоза входит в рецептуры моющих порошков в кол-ве $\sim 1\%$. Ф. Неволин

62330. Катионные производные жирных кислот, содержащие азот. Швицер (Cationic nitrogen derivatives of fatty acids. S c h w i t z e r M. K.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 380, 426—433 (англ.)

Краткое сообщение о произ-ве в Англии катионактивных продуктов на основе жирных к-т и областях их применения (флотация руд, дорожное строительство, текстильная пром-сть и др.). Приведен перечень, состав и некоторые свойства катионактивных продуктов, вырабатываемых в Англии. Ф. Неволин

62331. Неионогенные моющие средства. Карабинос, Мецигер (Nonionic detergents. C a r a b i n o s J. V., M e t z i g e r M a x C.), Trans. Illinois State Acad. Sci., 1956, **48**, 118—127 (англ.)

Для приготовления таких средств (НМС) используют дешевое талловое масло, состоящее из 50—70% жирных к-т и 30—50% смоляных к-т. Оно конденсируется с окисью этилена (I) при низком давлении в присутствии щел. катализатора. Для получения водорастворимого продукта на каждый атом С гидрофобной части должно приходиться $^2/_3$ молекулы I. Для получения НМС могут применяться алкилфенолы, жирные спирты и к-ты, тиоэфиры и окись пропилена. В последнем случае гидрофобный полиоксипропиленгликоль получают полимеризацией I и его конденсируют с I. Подобные продукты могут производиться в порошкообразной форме. НМС в водн. р-ре находятся в гидратированном состоянии и моющее действие их проявляется только в присутствии воды. При смешении НМС с водой выделяется значительное кол-во тепла, причем наблюдается определенный максимум. См. РЖХим, 1956, 45250. Ф. Неволин

62332. Неионные поверхностноактивные вещества из продуктов химической переработки нефтей и смол угольного и сланцевого происхождения. Гадаскина Н. Д., Рудковский Д. М., Яржемская Е. Я. Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 1, 148—154

Описаны методы алкилирования фенолов непредельными углеводородами и конденсация фракции фенолов, выделенных из сланцевой прибалтийской и угольной черемховской смол, с окисью этилена (I) с целью получения аналогов ОП-7. Сравнительные испытания водн. р-ров синтезированных продуктов и ОП-7 показывают, что легкие фракции технич. фенолов, алкилированные непредельными углеводородами различного происхождения, содержащими 8—12 атомов С, дают вполне удовлетворительный исходный материал для синтеза неионных поверхностноактивных в-в. Первичные спирты, получаемые при оксо-синтезе, особенно с содержанием 10—14 атомов С, сконденсированные с I, дают эффективные поверхностноактивные в-ва. Синтезированные

продукты конденсации I и жирных к-т оксо-синтеза обладают невысокой поверхностной активностью и почти полным отсутствием пенообразования. М. Рейбах

62333. **Средства для очистки печей. Фриц** (Herd-Reinigungungsmittel. Fritz K.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 2, 41—43 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указано, что в настоящее время имеется значительное кол-во различных видов сырья, которые дают возможность производить современные и весьма эффективные продукты для очистки печей. Описано новое средство для очистки печей, изготовленное в виде аэрозоля, в состав которого входят поверхностноактивные агенты и сгуститель. М. Рейбах

62334. **Активные моющие средства в форме полых шариков. Линднер** (Selbsttätige Waschmittel in Beadform. Lindner Kurt), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 20, 560—562 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Предложено в целях получения однородного порошка вдувать в верхнюю часть башни, где происходит распыление композиции, сухой перборат. Частички последнего встречаются с частичками композиции и соединяются в агрегаты. Ф. Неволин

62335. **Энергетика моющего процесса и моющих средств. Вальтер** (Die Energetik des Waschens und der Waschmittel. Walter Edmund), Melliand Textilber., 1956, 37, № 9, 1064—1069 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

62336. **Оценка качества детергента. Часть II. Мак-Кейб** (Rating detergent performance. Part II. McCabe Esther D.), Soap and Chem. Specialties, 1955, 31, № 1, 42, 43, 117 (англ.)

Указано, что правильная оценка моющего действия детергента возможна лишь после проведения большого кол-ва испытаний в разных условиях с различными видами загрязнений с последующей проверкой в практич. стирке. Часть I см. РЖХим, 1956, 60041 С. Энгель

62337. **К вопросу о качестве моющих средств. Уль** (Zur Beurteilung von Waschmitteln. Uhl O.), Fette, Seifen, Anstrichmittel. 1956, 58, № 6, 408—410 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указано, что для суждения о качестве моющего средства (МС) необходимо исходить из аналитич. исследования, испытания потребительского достоинства и влияния МС на ткань. Приведены соображения о недостаточности определения качества МС по одному из этих признаков. Обсуждено значение показателей МС с потребительской точки зрения (структура, растворимость, пенообразующая способность, моющее действие, потемнение ткани со временем, отбеливание оптич. в-вами). Кратко рассмотрены физ.-хим. факторы: влияние МС на прочность ткани, вредное действие зольных элементов и отдельных компонентов ее, переходящих в ткань из МС, корродирующее действие МС на металл и пр. Г. Шураев

62338. **Действие карбоксиметилцеллюлозы в мыльных растворах. Ольденрот** (Über die Wirkung von Carboxyl-Methyl-Cellulose in Seifenlösungen. Oldenroth O.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 21, 596—599 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Способностью предотвращать повторное отложение загрязнений обладает только карбоксиметилцеллюлоза(I), но не метилцеллюлоза. I повышает отрицательный заряд загрязнений, но не обладает водосмягчающим действием, незначительно повышает пенообразовательную способность мыльных р-ров. Способность I предохранять ткань от повторного отложения загрязнений особенно отчетливо проявляется при низкой конц-ии мыльных р-ров (0,5 *г/л*), при более высокой конц-ии (2 *г/л*) ее положительная роль сказывается в меньшей степени. Ткань, предварительно обработанная I, меньше сереет после стирки в загрязненном р-ре. Ф. Неволин

62339. **Повышение моющей способности мыла и синтетических моющих средств за счет различных щелочей. Практические испытания. Вак** (Le renforcement de l'effet détergent influence des différents alcalis sur le savon et sur les détergents synthétiques, Étude pratiques. Vaeck S. V.), Blanch.-teint., 1956, № 38, 52—53 (франц.)

Синтетические моющие средства диспергируют макродисперсные частички загрязнений в микродисперсные, что сопровождаются частичным поглощением их из моющего р-ра тканью. То же наблюдается и в р-рах мыла, особенно при избытке щелочей. Конденсированные фосфаты имеют относительно невысокую величину pH, они вызывают умеренное набухание волокон ткани и менее эффективны в отношении удаления загрязнений, но могут играть защитную роль в предохранении ткани от повторного отложения загрязнений. Эффективность щел. солей в отношении удаления загрязнений пропорциональна pH. В практич. стирке для достижения наилучшего эффекта не следует замачивать белье в слишком щел. р-ре, но щелочность должна повышаться во время стирки от одной операции к другой. Ф. Неволин

62340. **Анализ смесей поверхностноактивных четвертичных аммониевых соединений и неионогенных поверхностноактивных веществ типа полиэтиленовых эфиров. Барбер, Чинник, Линкольн** (The analysis of mixtures of surface-active quaternary ammonium compounds and polyethylene oxide type of non-ionic surface-active agents. Barber A., Chinnick C. C. T., Lincoln P. A.), Analyst, 1956, 81, № 958, 18—25 (англ.)

Описаны разработанные усовершенствования анализа смесей четвертичных аммониевых соединений и типичных неионогенных моющих средств (полиэтиленовый эфир октилфенола, продукт конденсации цетилового спирта с окисью этилена и полиэтиленгликоль). При определении неионогенных продуктов фосфорномолибденовая к-та заменена фосфорновольфрамовой. Удаление катионактивных в-в, мешающих определению неионогенных соединений, осуществляется с помощью ионообменников (сульфированный полистирол). Приведен пример типичного анализа указанных выше смесей. Ф. Неволин

62341. **Применение синтетических моющих средств в производстве поверхностноактивных веществ в форме кусков. Сисле** (Emploi des saponides dans la fabrication des agents de surface façonnés. Sisley J. P.), Rev. franç corps. gras., 1956, 3, № 7, 483—503 (франц.)

При приготовлении кусковых моющих средств с применением синтетич. моющих средств в них вводят связующие в-ва, пластификаторы, смягчающие в-ва, наполнители, водосмягчители, диспергаторы, антиокислители, тиксотропные в-ва, оптич. отбеливатели. В качестве связующих в-в, предохраняющих кусок от разрушения и способствующих гомогенизации обрабатываемой смеси, пользуются маисовым крахмалом (в кол-ве до 8%), растительными смолами, оксиэтилцеллюлозой, мылом и солями Ca, Al, Mg, Zn, приготовленными на основе стеариновой к-ты, а также в меньшей степени и других жирных к-т. Пластификаторами служат смолы, растворимые воски типа полиэтиленгликолей, поливиниловый спирт, соевый лецитин. В качестве пережиривающих средств применяют также жирные спирты с ⩾ ⩾16 атомами C. Щел.-зем. соли алкиларилсульфонатов обладают лучшей моющей способностью, чем Na -соли, и в то же время действуют смягчающе на кожу рук. В качестве наполнителей применяют глину, каолин, трисиликат магния, бентонит, маисовый крахмал, а также продукты конденсации формалина с фенолом с моче-

вииной. В смешанные мыла добавляют также протеины, смолы, алкилоламиды, несульфированные жирные спирты, эфиры целлюлозы. В качестве водосмягчителей добавляют соли этилендиаминтетрауксусной к-ты. Стеарат гуанидина хорошо диспергирует Са-мыла. Одна из рецептур: стеариновая к-та 63,5 *кг*, вода 36 *кг*, накконол HGA 90,7 *кг*, накконол NRSF 68 *кг*, 50%-ный р-р NaOH 18 *кг*, мыло, содержащее ⩾20% к-т кокосового масла, 177 *кг*. Начало см. РЖХим, 1957, 39606.

Ф. Неволин

62342 П. Моющие составы. Комс (Cleaning composition. Combs Wesley E.), Пат. США 2739130, 20. 03.56

Патентуется смесь воды и никотина конц-ии ⩾0,007 вес.%, которую применяют для очистки кож, хлопчатобумажных тканей, а также стальных и железных изделий. Увеличение конц-ии никотина до 33 вес.% повышает моющие свойства состава. Добавление синего индиго (0,0005—0,5 вес. %) также улучшает моющие свойства.

Э. Штейнер

62343 П. Моющее средство и средство ухода за кожей, состоящее из растворимых щелочно-земельных солей капиллярноактивных веществ. Рекке (Wasch- und Körperpflegemittel aus löslichen Erdalkalisalzen kapillaraktiver Stoffe. Raecke Bernhard) [Henkel & Cie G. m. b. H.], Пат. ФРГ 918221, 20.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5448—5449 (нем.)]

Указанное средство содержит растворимые щел.-зем. (лучше Са) соли сульфокислот, содержащих капиллярноактивные в-ва (напр., парафинсульфокислоты), а также водорастворимые Al-соединения.

Н. Фрумкина

62344 П. Новое средство для мытья кожи тела. Марантье, Карпантье (Nouveau produit de nettoyage corporel. Marantier Roger-H., Carpentier Pascal-J.). Франц. пат. 1100408, 13.02.56

Указанное средство представляет собой кусок мыла, в который введено в-во ячеистого или пористого строения с уд. в. <1 таким образом, чтобы при мытье оно действовало одновременно как мыло и как губка или пемза и не тонуло в воде. Ячеистая или пористая масса может быть пластич. массой, в частности изготовленной на базе полихлорвинила, согласно франц. пат. 940847, 18.2.47 и 946718 9.5.47 г., натуральным или синтетич. каучуком, природным пористым материалом, напр. пемзой, пробкой и пр. Пористое или ячеистое в-во может быть введено в мыло в виде твердого в-ва, поверхность которого касается поверхности мыла, или в виде порошка или зерен, что позволяет пользоваться мылом как пемзой. Оно также может быть мягким и действовать как губка. Такое мыло удобно в обращении и быстрее сохнет.

В. Красева

62345 П. Синтетические моющие средства в форме кусков. Льюис (Non-soap synthetic detergent bar. Lewis Allen [California Research Corp.]. Пат. США 2734870, 14.02.56

Патентуются синтетич. моющие средства в форме кусков, состоящих из 40—60 ч. парафина, 2—10 ч. жирных к-т с 10—20 атомами С и 60—40 ч. смеси водорастворимых алкиларилсульфонатов, содержащих в алкильной цепи полимер пропилена с 12—15 атомами С. В расплавленном и нагретом до 93—176° парафине растворяют при перемешивании синтетич. моющие средства, жирные к-ты и щел. и нейтр. соли. Парафин должен иметь т. пл. 52—79° и содержать ⩽2% масла.

Ф. Неволин

62346 П. Способ получения смачивающих и моющих средств и средств для чистки. Блазер, Маннес (Verfahren zur Herstellung von Netz-, Wasch- und Reinigungsmitteln. Blaser Bruno, Mannes Ludwig) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 920364, 22.11.54 [Chem. Lbl., 1955, **126**, № 16, 3760 (нем.)]

Указанные средства получают конденсацией аминоэтансульфоновых к-т или их моноалкилпроизводных с жирными к-тами (или их смесями) с разветвленной цепью, содержащей ⩾10 атомов С (смеси должны быть практически свободными от жирных к-т с прямой цепью), напр. жирных к-т, полученных посредством окисления парафинов или таких, которые получены окислением продуктов присоединения СО и H_2 к олефинам, содержащих O_2. Жидкую смесь жирных к-т с 12—18 атомами С и преимущественно разветвленной углеродной цепью обрабатывают PCl_5. Образовавшиеся хлорангидриды жирных к-т (т. кип. 135—216°/15 *мм*) дают с метилтаурином в присутствии водн. NaOH при 10—20° пасту с моющей и пенообразующей способностью.

Е. Киселева

62347 П. Аппаратура и метод охлаждения высушенных распылением моющих средств. Лендетт, Дин, Мэхони (Apparatus for and method of cooling spray dried detergents. Ledgett Lowell A., Deane Charles W., Mahoney John J.) [Colgate-Palmolive Co.]. Канад. пат. 510129, 15.02.55

Патентуется процесс охлаждения распыленных частичек (Ч) моющих средств, состоящий в проведении высушенных Ч, с т-рой слишком высокой для их упаковки, через воздушный затвор в охлаждающую систему. Охлаждение Ч осуществляется продуванием охлаждающего воздуха через массу со скоростью <0,3 *м/сек*. Непрерывно вниз подаются горячие частички и непрерывно через верх удаляются частично охлажденные Ч. Затем производится распределение удаленных Ч по их размеру путем дополнительного вдувания охлаждающего воздуха, чем одновременно достигается полное охлаждение Ч.

Ф. Неволин

См. также: Эмульгаторы при получении водномасляных эмульсий 61587. Способ обработки масляных эмульсий 61593. Адсорбционная очистка восковых продуктов 61494

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

62348. Производственные потери сахара. Томчинский (Fabrykacyjne straty cukru. Tomczyński Bronisław), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 11, 248—253 (польск.)

На материале произ-ва 1955 г. (75 з-дов) дан детальный анализ потерь сахара, в среднем составлявший (в %): всего 3,46, на диффузии 0,74, в сатурационной грязи 0,176, в мелассе 1,76, и неопределенные потери 0.79.

Я. Штейнберг

62349. Кристаллизация в сахарной промышленности. Шпейерер (Die Kristallisation in der Zuckerindrustrie. Speyerer H.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, 28, № 2, 112—118 (нем.)

Описаны современные методы кристаллизации (К). Существенную часть установки составляют выпарные аппараты, в которых сироп уваривают на утфель, содержащий 40—50% кристаллов и 10% воды. Для контроля за процессом К и управления им могут быть использованы данные повышения т-ры кипения увариваемого продукта, изменение его вязкости, электропроводности и рефракции. Приведены результаты последних шведских исследований по работе кристаллизаторов для утфеля, которыми установлено, что показательным признаком хода К служит отношение несахаров к воде в продукте. Даны кривые зависимости максим. скоро-

сти К от т-ры р-ра, его чистоты и соотношения в нем несахаров к воде. Н. Гарденин

62350. **Практические выводы из теории кристаллизации. Ван-Хук** (Praktische Folgerungen aus der Kristallisationstheorie. Van Hook Andrew), Z. Zuckerind., 1956, 6, № 1, 25—29 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор новейших теорий по вопросу о зарождении и наращивании кристаллов, в том числе в произ-ве сахара. Библ. 12 назв. А. К.

62351. **Выделение и изучение компонентов свеклы во время ее вегетации. Девиллер, Дюбур, Сонье** (Séparation et étude des constituants de la betterave sucriére au cours de sa végétation. Devillers P., Dubourg J., Saunier R.), Inds aliment. et agric., 1956, 73, № 6, 431—435

Описываются опыты детального изучения хим. состава сахарной свеклы в различные сроки вегетации и в момент поступления в переработку. Описана методика анализов с применением ионного обмена и хроматографии на бумаге. А. Карташев

62352. **Химический состав и технологическая ценность хранимой в буртах свеклы. Шульц** (Skład chemiczny i wartość technologiczna buraków kopcowanych. Szulc Jan), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 10, 221—224 (польск.)

Сравнены физ.-хим. показатели свекловичной стружки, сырого сока, сиропа, утфеля, мелассы и готового сахара, полученных из свежей свеклы и свеклы, хранившейся в течение 50 дней в буртах (приведены условия хранения). Разработан полярографич. метод определения поверхностноактивных в-в (красящие в-ва, органич. коллоиды) в уваренном соке. Я. Штейнберг

62353. **Исследование потерь при уборке сахарной свеклы. Хеллер** (Untersuchungen über die Verluste in der Zuckerrübenernte. Heller Clemens), Zucker, 1956, 9, № 13, 315—319 (нем.)

Приведены результаты исследования потери веса и сахара при хранении в поле выкопанной механизированным способом свеклы: в виде отдельных корней, в виде рядков и уложенной в полевые кагаты. А. Карташов

62354. **Результаты работ сырьевых лабораторий сахарной промышленности за 1954/55 годы. Ковалевский** (Wyniki pracy laboratoriów surowcowych w 1954/55 r. Kowalewski Zbigniew), Gaz. cukrown., 1955, 57, № 6, 78—80 (польск.)

Определяли потери сахара в свекле за период от уборки до переработки на з-де, по двум этапам: 1) приемка и доставка свеклы на з-д; 2) от приемки на з-де до взвешивания на автоматич. весах. Материал дает частичное представление о потерях в свекле, находящейся на территории з-да. З. Фабинский

62355. **Дискуссия об усовершенствовании диффузионного процесса. Киттель** (Dyskusja nad usprawnieniem procesu difuzyjnego. Kittel Zygmunt), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 8, 175—176 (польск.)

Обсуждается работа свеклорезки. Указаны факторы, влияющие на работу ножей, изложены причины, вызывающие получение низкокачественной свекловичной стружки, намечены пути их устранения. Я. Штейнберг

62356. **Новый сокодобывающий аппарат непрерывного действия. «J»-диффузия. Оплатка** (Neuer, kontinuierlich arbeitender Saftgewinnungsapparat. Die «J» - Diffusion. Oplatka Georg), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 1, 16—19 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана эксперим. диффузионная установка, испытанная в кампании 1955/56 г. на одном из венгерских з-дов. Приведены расчетные ф-лы, использованные при конструировании оборудования. Аппарат состоит из канала прямоугольного сечения, образованного двумя вертикальными шахтами различной высоты, и колена, соединяющего их нижние концы. Перемещение в аппарате свекольной стружки, поступающей в верхнюю часть низкой шахты, осуществляется транспортером из бесконечных цепей с укрепленными к ним прямоугольными решетками. Выщелачивающая вода вступает в верхнюю часть высокой шахты и перемещается в противоток стружке за счет разности уровней жидкости в вертикальных шахтах. Часть сока, вытекающего из верха низкой шахты, проходит решофер и перекачивается обратно в аппарат для нагрева стружки. Испытанием установлено: производительность 160 *т* свеклы в сутки, продолжительность диффузии 35—57 мин., отбор сока 120—130%, т-ра среды в аппарате 70°, pH сока 6,2—6,3, потери сахара в жоме 0,2—0,3% от веса свеклы, потребная мощность электромоторов 11 *квт*. Аппарат по отдельным важным показателям (кратковременность выщелачивания и возможность работы на тонкой стружке) превосходит существующие непрерывнодействующие диффузии. Н. Гарденин

62357. **Влияние технологического режима работы диффузионной батареи на качество сока. Заводский** (Vplyv pracovných podmienok na kvalitu difúznej stavy. Závodský L.), Listy cukrovarn., 1956, 72, № 2, 33—34 (словацк.; рез. русск.)

Проведены лабор. и заводские опыты по выяснению влияния т-ры (70 и 80°), времени диффундирования (60 и 85 мин.) и величины откачки (100, 120 и 140 %) на качество получаемого сока. Установлено, что с увеличением откачки качество сока, в особенности при большой длительности диффундирования или повышения т-ры на диффузии, ухудшается, эффект очистки сока снижается, в результате чего увеличивается выход мелассы. Содержание золы в соках, полученных в одних и тех же условиях, но при откачке 109, 1; 122,6; 129,2%, соответственно составило (в % на сухие в-ва) 1,35; 1,95 и 2,32. Е. Шнайдер

62358. **О непрерывнодействующих, механизированных, автоматизированных диффузионных аппаратах. Пршидал** (O kontinuálních, mechanických a automatických difusích. Přidal František), Listy cukrovarn., 1956, 72, № 1, 7—15 (чешск.)

Обзор непрерывнодействующих диффузионных аппаратов, предлагавшихся и эксплуатируемых в сахарной пром-сти: шнеко-прессовых, вертикальных, колонного типа, горизонтально-желобообразных, горизоонтально-барабанных. Библ. 34 назв. Е. Шнайдер

62359. **О микроорганизмах и их деятельности в диффузионных соках. Миклиц** (Über Mikroorganismen und ihre Tätigkeit in Diffusionssäften. Micklitz J.), Z. Zuckerind., 1956, 6, № 6, 309—313 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведены сравнительные наблюдения развития микроорганизмов на обычной диффузионной батарее системы Роберта и непрерывной диффузии системы Олье. Деятельность бактерий, относящихся в большинстве к группе термофилов, характеризуется образованием органич. к-т, 95% которых составляет молочная к-та. Для исследования деятельности бактерий определяли кол-во образовавшейся молочной к-ты путем титрования или измерения pH. Интенсивность заражения бактериями диффузионного аппарата пропорциональна падению pH сока в аппарате. В диффузии Роберта, вследствие более низкой т-ры в отдельных диффузорах, наблюдается более сильное падение pH, чем на диффузии системы Олье. Испытаны различные способы подавления деятельности микроорганизмов. В диффузии Олье этого достигли одновременным добавлением 10—11 *л* формалина, на расстоянии 15—25 *м* от места выхода жома. Для диффузии Роберта после длительных испытаний установлено, что наилучшие результаты дает непрерывное прибавление 1 *л* формалина на каждый диф-

фузор, когда он является вторым от места входа напорной воды. А. Карташов

62360. **Автоматическая сатурация на сахарном заводе. Женотелль, Мишель** (La conduite automatique de la carbonatation en sucrerie. Genotelle J., Michel R.), Genie chim., 1955, 74, № 3, 80—87 (франц.)

Установлено, что непрерывная автоматизированная очистка диффузионного сока дает результаты, близкие к максимально достигаемым при очистке диффузионного сока известью. Для автоматизации работы 1-й сатурации более пригоден метод электропроводности, а для 2-й сатурации измерение pH. Присутствие в сатурационном соке частиц $CaCO_3$ практически не влияет на электропроводность. Для уменьшения загорания электродов рекомендуется рециркуляция сока и применение спец. трубчатых электродов. Достигаемая при методе электропроводности точность измерения щелочности составляет $\pm 0{,}002\%$ CaO. При измерении на сатурации pH со стеклянными электродами требуется особо тщательная изоляция электродов и удачно сконструированный электронный усилитель. Отложение накипи на стеклянных электродах не оказывает заметного влияния. Сурьмяные электроды, наоборот, очень чувствительны к отложению осадка. Рассмотрены основные факторы, имеющие значение при автоматизации работы сатурации. Описан ряд современных конструкций сатурационных котлов для 1-й и 2-й сатураций, автоматич. регулирование которых дало удовлетворительные результаты. А. Карташов

62361. **Определение производительности вращающихся фильтров. Вернер** (Bestimmung der Drehfilterleistung. Werner Erich). Z. Zuckerind., 1956, 6, № 7, 357—359 (нем.; рез. англ., франц.)

Предлагается ряд простейших ф-л для определения производительности вращающихся вакуум-фильтров при фильтрации сока 1-й сатурации на основании кол-ва переработанной свеклы и кол-ва прибавленной на дефекации извести, или на основании измерения толщины грязевого слоя на барабане при определенном числе оборотов барабана в 1 час. Для облегчения вычисления составлены две номограммы. А. Карташев

62362. **Варка утфелей с одинаковой грануляцией кристаллов. Железный, Ничке** (Gotowanie cukrzyc o jednakowej granulacji kryształów. Zelazny Aleksander, Nitschke Zbigniew), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 10, 239—240 (польск.)

Изучены факторы, обусловливающие получение сахара типа «FG» (продукт, проходящий через сито 0,6 *мм* и задерживающийся на сите 0,2 *мм*), рекомендована рецептура, приведены результаты производственных испытаний. Для получения продукта, содержащего 80% кристаллов, проходящих через сито 0,6 *мм*, рекомендуется после уваривания сиропа до коэф. пересыщения 1,15—1,20 вводить затравку (размер кристаллов 0,3—0,4 *мм*) в кол-ве 400 *г* на 45 *т* утфеля. 1 *г* такой затравки дает 9×10^8 центров кристаллизации. При испытаниях отфугованный сахар имел влажность (до 0,9%), вызывающую залипание сит и получение продукта, содержащего лишь 55—60% кристаллов, проходящих через сито 0,6 *мм*. Намечено введение подсушки сахара. Я. Штейнберг

62363. **Дискуссия о качестве сахара. Певинский** (Dyskusja nad jakością cukru. Pewiński Alfons), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 8, 178—179 (польск.)

На базе опыта одного из сахарных з-дов обсуждаются выработанные практикой мероприятия, способствующие получению высококачеств. сахара (хорошо гранулированного и малоокрашенного). Сырой сок перед дефекацией нагревают до 85°, кол-во извести 1,4%. 1-ю сатурацию (периодич.) ведут при 85—90° и pH сока 10,8—11,2; 2-ю (непрерывная) при 100° и pH 9—9,5. Описан режим варки утфеля и выделения сахара. Я. Штейнберг

62364. **Рафинирование кубинского сахара. Шнейдер** (Raffination von Cuba-Zucker. Schneider F.) Zucker, 1956, 9, № 22, 552—557 (нем.)

Изложены принципы и методы рафинирования сахара-сырца, предотвращающие большие потери сахарозы, которыми сопровождается хранение этого сахара, вследствие наличия в нем значительного кол-ва инвертного сахара (до 2%) в виде р-ра, покрывающего кристаллы сахарозы. Выяснены условия, при которых р-р инвертного сахара, являясь питательной средой для развития микроорганизмов, создает возможность дальнейшего разложения сахарозы, а также разрушения инвертного сахара. Даны зависимости между содержанием влаги в сахаре и надежностью его хранения. Приведена диаграмма, определяющая зоны обеспеченного хранения сахара, необеспеченного хранения и зоны разрушения сахара при хранении. Дан сравнительный обзор различных методов очистки и обесцвечивания при переработке сахара на рафинад. Г. Таращанский

62365. **Результаты обработки жома закваской молочной кислоты на сахарных и винокуренных заводах. Барре** (Résultats obtenus par le traitement des pulpes de betterave par levains lactiques dans la sucrerie et la distillerie. Barret A.), Inds. Aliment. et agric., 1956, 73, № 7-8, 533—534 (франц.)

Опыты, проведенные в лаборатории и на з-дах, показали, что обработка жома сразу же по выходе из-под пресса закваской молочной к-ты, полученной ферментативным брожением, создает в этой мякоти pH, задерживающий развитие нежелательных бактерий при хранении в силосных ямах. Обработанный жом не слеживается и сохраняет свежий запах. Необходимо 4—5 *л* закваски на 1 *т* и соблюдение обычных условий хранения. Б. Брейтман

62366. **Новейшие методы определения цветности. Добжицкий** (Nowoczesne metody pomiaru zabarwienia. Dobrzycki Jan), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 10, 227—229 (польск.)

Приведены теоретич. предпосылки колориметрич. определения цветности сахара, характеристика важнейших светофильтров, методика выполнения определений. Я. Штейнберг

62367. **Мостики и кюветы для определения зольности. Шибель** (Meßbrücken und Meßzellen zur Aschebestimmung. Schiebel Werner), Zucker., 1957, 10, № 1, 11—19 (нем.)

Изложены основные требования к кюветам и мостикам, обеспечивающие совершенство замеров электропроводности сахарных р-ров в зависимости от их зольности. Даны таблицы и графики, используемые при определении зольности. Приведена схема включения спец. мостика с равномерной шкалой зольности и даны указания по использованию обычных мостиков. Н. Гарденин

62368. **Новые перспективы рафинирования сахара синтетическими смолами. Йонг** (Nouvelles perspectives pour le raffinage du sucre avec les résines synthétiques. Jong de), Sucrerie franç., 1956, 97, № 11, 351—357 (франц.)

Рассмотрены механизм обесцвечивания синтетич. смолами, новые смолы для обесцвечивания и проведено сравнение с действием животного и активированного угля. Предложена схема и даны экономич. расчеты эффективности рафинирования сахара-сырца. Г. Таращанский

62369. **О применении трихроматических координат для определения цветности продуктов на сахарных заводах. Пик** (Sur l'application des coordonnées trichromatiqyes dans la recherche sucriére pour l'ex-

pression des colorations. P i e c k R.), Sucrerie belge, 1956, **76**, № 3, 104—110 (франц.)

Изучена возможность применения методов трихроматич. координат по системе, принятой Международной комиссией по освещению (C. I. E.), для определения цветности сахарных соков, сиропов и мелассы в условиях заводских лабораторий. Приведены кривые передачи для четырех различных цветов, с расположенными на них точками, характеризующими интенсивность окраски и пределы различной чувствительности к цвету. Определены точки цветности для проб р-ров мелассы и сиропа семи различных сахарных з-дов. Определения проводились спектрофотометром Бекмана, модель «В». См. также РЖХим, 1953, 9874. Г. Таращанский

62370. **О кампании сахароварения 1955 года. Ш л о с с е р** (Aus meinem Tagebuch der Kampagne 1955. S c h l o s s e r H a n s), Zucker, 1956, **9**, № 8, 180—186 (нем.)

Доклад о результатах наблюдения на сахарных з-дах за работой новоустановленных колонных диффузионных аппаратов, сатурационных аппаратов и изучения с помощью поляризационного микроскопа фильтрационной способности соков. Л. Шапиро

62371. **Время пребывания и время реакции в непрерывнодействующих аппаратах. Н а в о** (Temps de sejour et temps de reaction dans les appareils continus. N a v e a u G e o r g e s), Sucrerie belge, 1956, **76**, № 4, 141—149 (франц.)

Изучены и даны математич. основания: 1. Закона распределения времени пребывания в сосуде при непрерывном процессе жидких частиц, гомогенизированных путем перемешивания и проходящих в однородном потоке, с конкретным числовым расчетом. 2. Применения закона распределения, найденного для мономолекулярных или псевдомономолекулярных р-ций, и косвенная поверка найденного закона. 3. Расчетов серийных сосудов. 4. Случаев мономолекулярных р-ций в трех одинаковых сосудах с поверочным расчетом. 5 Применения закона для случая размножения зародышей во время ферментации, требующего длительного времени, с выводом коэф. для расчета размеров аппаратов. Г. Таращанский

62372. **Автоматизация и сахарный завод. В а л ь** (L'automation et la sucrerie. W a h l P a u l), Sucrerie belge, 1956, **76**, № 2, 57—78 (франц.)

Изложены принципы автоматизации контроля и регулирования как отдельных операций и элементов процессов и технологич. процессов в целом, так и полной комплексной автоматизации всего произ-ва. Приведены данные об автоматизации отдельных операций и процессов на различных станциях на ряде сахарных з-дов. Г. Таращанский

62373. **Фильтрация свекловичного сока через фильтр с заполнением. С м и т** (La filtration des jus de betteraves avec le filtre immedium. S m i t t P.), Inds aliment. et agric., 1956, **73**, № 2, 99—100 (франц.)

Сообщаются результаты фильтрации диффузионного и преддефекованного сока через фильтр, заполненный 2 сортами песка. Крупный песок (0,25—1,2 *мм*) укладывался в низ фильтра, а выше — мелкий песок (0,25—0,10 *мм*), укладываемый сверху крупного. Профильтрованный подогретый до 90° диффузионный сок имел чистый желтый цвет, pH сока не изменился. При фильтрации преддефекованного сока, доведенного до pH 10—11, при 90°, фильтрат получился исключительно чистым и прозрачным. Результаты при поступлении жидкости в низ фильтра несравнимы с обычной фильтрацией через песочные фильтры с подачей жидкости сверху вниз фильтрующей массы. Обессахаривание фильтрующей массы затруднений не вызывало. А. Карташов

62374. **Производственный способ и оборудование для очистки свекловичного сока путем рециркуляции. Д о л и н е к** (Způsoby zařízení pro čištění řepné šťávy recirkulací v praxi. D o l i n e k A l o i s), Listy cukrovarn., 1956, **72**, № 4, 88—91 (чешск.)

Заводские опыты рециркуляции недогазованного сока 1-й сатурации в диффузионный сок по методу Япаскурта выявили улучшение декантации осадка и увеличение фильтрационной способности сока. Улучшилась работа на фильтропрессах (хорошая фильтрация и легко высолаживаемая грязь), более равномерной стала работа на 1-й непрерывной сатурации, снизилась цветность сока и сахара. Особенно хорошие результаты были получены при щелочности смешанного сока ~0,03% CaO. Рекомендуется в диффузионный сок возвращать 50—60% нормально отгазованного сока 1-й сатурации (щелочность 0,07—0,09% CaO) с добавлением для увеличения кол-ва $CaCO_3$ суспензии грязи 2-й сатурации. При этом можно ожидать еще лучшей скорости фильтрации сока. Приведены схемы очистки сока при прерывной и непрерывной сатурациях. Е. Шнайдер

62375. **Быстрое определение содержания белка в неочищенном молочном сахаре. Л ю д в и г** (Schnellbestimmung des Eiweißgehaltes im Rohmilchzucker. L u d w i g J o h a n n e s), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, **3**, № 5, 106—107 (нем.)

Практикой установлено, что содержание белка в неочищ. молочном сахаре, предназначенном для рафинирования, должно быть ⩽1,5%. Рекомендовано определять содержание белка в молочном сахаре методом формольного титрования. В случае применения в качестве индикатора сульфата кобальта точность метода составляет ±0,1%. В. Никонова

62376. **Квебрахит. К а н ь о л и** (Ul quebrachitolo. C a g n o l i B r u n o), Rassegna chim., 1954, **6**, №, 5, 19—22 (итал.)

Обзор источников, способов получения и применения. Библ. 28 назв. И. Рез

62377. **Новый тип пищевого сиропа. Производство и применение. Н о с б е р г е р** (Nový typ potravinářského syrobu. (Maltosové syrobyvýroba a použití.). N o s s b e r g e r V l a d i m í r), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 10, 490—496 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

По разработанной и проверенной в заводских условиях технологии крахмальное молоко 20—22° Bé, подкисленное и подогретое до 50° в конверторе, с добавлением к-ты осахаривают до 40—50%. Сок нейтрализуют в зависимости от применяемого осахаривающего препарата (при солоде до pH 5), быстро охлаждают до 60° и добавляют осахаривающего препарата (в опытах добавляли тонко измолотый сухой солод) в кол-ве 10% от остатка декстринов и при перемешивании осахаривают 30 мин. Добавляют карборафин, фильтруют и сгущают на выпарке до 55° Bé, вторично осветляют карборафином, фильтруют и сгущают в вакуум-аппарате до ~80% сухих в-в. Сироп представляет собой желтую, вязкую приятно сладкого вкуса и приятного запаха массу и содержит (в % на 100 сухих в-в): глюкозы 22,5; мальтозы 53,5; декстринов олигосахаридов 24,3; применяется в консервной, хлебопекарной, кондитерской, молочной, жировой пром-сти. Е. Шнайдер

62378 П. **Способ и устройство для экстрагирования измельченного растительного сырья, в частности стружки сахарной свеклы в непрерывно действующей диффузионной башне. Л а н г е н** (Verfahren und Vorrichtung zum Extrahieren von zerkleinerten Pflanzenstoffen, insbesondere von Zuckerrübenschnitzeln, in kontinuierlich arbeitenden Diffusionstürmen. L a n g e n E u g e n) [Pfeifer und Langen, Braunschweigische Maschinenbauanstalt]. Пат. ФРГ 943519, 24.05.56

Патентуемый способ имеет следующие особенности: 1) сок, служащий для транспортирования стружки путем перекачивания, отделяется от нее, непосредственно перед поступлением в диффузор и значительная часть его идет на дальнейшую переработку, а вместо него поступает соответствующий объем свежего сока, предварительно используемого для подогрева стружки. Смесь этих соков идет на перемешивание со свежей стружкой для ее перекачивания в диффузор; 2) отделенный от экстрагируемого сырья сок перед его переработкой используется для обваривания; 3) устройство для проведения описанного процесса состоит из: входного приспособления для стружки; распределительного устройства, для отделения транспортирующего сока; отстойника, разделенного перегородкой, не доходящей до дна; отстойник, в котором происходит смешивание свежего сока с транспортирующим, снабжен переливной коробкой для отбора части этого сока, поступающим на шнек для стружки, а отсюда на второй шнек, где стружка обваривается; далее стружка подается в мешалку для смешивания с транспортирующим соком.

Г. Таращанский

62379 П. Способ и аппарат для обваривания растительных веществ, в частности свекловичной стружки. Варнекке (Verfahren und Vorrichtung zum Brühen von pflanzlichen Rohstoffen, insbesondere von Zuckerrübenschnitzeln. Warnecke Otto). Пат. ФРГ, 936499, 15.12.55

Для устранения основного недостатка существующих аппаратов—отсутствия строгого соблюдения противотока нагреваемого материала и нагретого сока — предлагается конструкция аппарата, в котором ошпариваемый материал непрерывно пропускается через систему изогнутых труб, причем на определенных расстояниях производится отбор диффузионного сока, подогрев его в подогревателях и возвращение после нагрева обратно в систему. Сок движется по трубопроводу в направлении, противоположном движению стружки, причем исключается возможность многократной циркуляции сока через одно и то же место. Движение стружки через трубопровод совершается при помощи бесконечной цепи с решетками. Часть трубопровода используется для диффузионного процесса.

А. Карташов

62380 П. Способ устранения пенообразования при смешивании с жидкостью растительных веществ, в частности свекловичной стружки, в горизонтальном приемнике. Хейнрих (Verfahren zur Vermeidung von Schaumbeschwerden beim Einmaischen von pflanzlichen Stoffen, insbesondere Zuckerrübenschnitzeln, in einem waagerechten Behälter. Heinrich Kurt) [Maschinenfabrik Buckau R. Wolf, A.-G.]. Пат. ФРГ 930680, 21.07.55

Стружку подают в приемник через соответственно расширенный книзу бункер, снабженный открытыми кверху боковыми отверстиями для удаления воздуха и прохода сока; уровни стружки и сока в бункере с помощью отдельных устройств поддерживают на определенном уровне так, что нижняя часть столба стружки медленно опускается в ниже расположенную жидкость, при одновременной подаче сверху такого же кол-ва стружки.

Л. Шапиро

62381 П. Способ и приспособление для ускорения диффузионного процесса, в частности в свеклосахарной стружке. Хейнрих (Verfahren und Vorrichtung zur Bescheeunigung des Diffusionsvorganges, insbesondere von Zuckerrübenschnitzeln. Heinrich Kurt) [Maschinenfabrik Buckau R. Wolf, A.-G.]. Пат. ФРГ 941480, 12.04.56

Исследованием установлено, что при вибрации свекловичной стружки, в процессе диффузии, выщелачивание из нее растворимых в-в ускоряется. Патентуется: установка на диффузоре регулируемого возбудителя колебаний; применение в качестве возбудителя колебаний парового барбатера — эжектора, в котором могут регулироваться размер прохода сопла, давление пара и т-ра жидкости, производящей вибрацию; устройство для отделения мембраной парового эжектора от содержимого диффузора. Возбудитель колебаний состоит из: толстостенного металлич. корпуса с внутренним пространством параболич. формы, в верхней точке которого имеется сопло, закрывающееся игольчатым клапаном. Охлаждающая жидкость — возбудитель колебаний — входит и выходит через соответствующие штуцера.

Г. Таращанский

62382 П. Способ очистки сырых соков. Хедрик, Маури (Verfahren zur Reinigung von Roh-Zuckersäften. Hedrick Ross M., Mowry David T.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. ФРГ 939139, 16.02.56

Патентуется способ очистки сырого сахарного сока, содержащего ионизированные загрязнения и взвешенные электрозаряженные частицы, путем добавления к соку синтетич. водорастворимого полиэлектролита с мол. в. > 10000, содержащего неразрывную цепь из полимеризованной алифатич. ненасыщ. углеродной группы; полиэлектролитами служат такие органич. в-ва, которые при соприкосновении с водн. средой образуют в большом числе органич. ионы с весьма значительным числом электрич. зарядов. К ним относятся продукты полимеризации ненасыщ. алифатич. карбоновых к-т или их солеобразующих дериватов, как напр.: полиакрил, полиакриловая к-та, их амиды, напр. полиакриламид аминов или диметиламиноэтилполиметакрилат; кроме того, смешанные полимеры акрилового ряда с полимеризуемыми винильными соединениями, с диаммониевыми и натриевыми малеатами и кальциевыми солями малеиновой к-ты. Выявлена возможность очистки соков поликатионовыми и полианионовыми полимеризатами, но предпочтение следует отдать полианионовым полимеризатам, которые лучше действуют и легче получаются. Помимо сырого сока, они могут применяться и для очистки сахарных соков, предварительно обработанных известковым молоком или фосфорной к-той, для этих соков потребное кол-во полиэлектролита составляет 2—100 вес. ч. на 1 млн. вес. ч. сока. Дан перечень испытанных полимеризатов и их смесей. Установлена зависимость между кол-вом полиэлектролита и скоростью осаждения загрязнений. Пример. При добавлении к сахарному р-ру 1—3000 вес. ч. полиэлектролита на 1 млн. вес. ч. сока выделившийся хлопьевидный осадок загрязнений сел на дно и уплотнился за 2 мин.

Г. Таращанский

62383 П. Способ и устройство для сушения и одновременного охлаждения белого сахара, поступающего из пробельной станции. Камп (Verfahren und Einrichtung zum Trocknen und gleichzeitigen Kühlen des aus der Zentrifugenstation kommenden Weißzuckers. Kamp Heinrich) [Büttner-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 935720, 24.11.55

Установка состоит из сушильного аппарата с кольцевыми дисками (ДС) и установленного перед ним предварительного сушильного аппарата, напр. сушильного барабана (СБ). Часть воздуха, отходящая из ДС, направляется в СБ, а из него обратно в ДС, поступая в ДС над зоной для охлаждения. Кол-во рециркулирующего воздуха регулируют, изменяя производительность рециркуляционного дутья или при помощи дроссельного клапана в обратной коммуникации. Воздух, направляемый из ДС в СБ, нагревают. Особенностью данного устройства является наличие, кроме выхода отработанного воздуха в атмосферу — ответвление к СБ, другой конец которой при помощи обратной коммуникации снова связывается с ДС.

Л. Шапиро

62384 П. Способ и устройство для сушения сахара в форме твердого тела при помощи токов высокой ча-

стоты. Бремер (Verfahren und Einrichtung zum Trocknen von Zucker in Körperform mittels Hochfrequenz. Bremer Rudolf Carl.). Пат. ФРГ 924860, 7.03.53 [Z. Zuckerind., 1955, 5, № 5, 251—252 (нем.)]

Сахар подвергается прежде всего кратковременному действию токов высокой частоты ТВЧ; затем это действие постепенно понижается таким образом, что частоту тока (ЧТ) на генераторе, в соответствии с прогрессирующим процессом сушения, выравнивают с ЧТ в сахаре, причем напряжение ТВЧ регулируется. Одновременно для воспрепятствования конденсации паров начинают пропускать ток горячего воздуха, т-ра которого, в соответствии с прогрессирующим испарением, снижается до охлаждения поверхности сахара. После этого т-ру воздушного потока снова повышают и, наконец, понижают до т-ры среды, в целях выравнивания т-ры в высушиваемых кусках сахара. Устройство для проведения указанного способа состоит их сушильного туннеля, разделенного на зону сушения и зону охлаждения и составленного из некоторого числа независящих друг от друга камер. Одна часть их предназначена для сушения и оборудована для обогрева ТВЧ и подводом воздуха; при этом в каждой камере предусмотрены средства для того, чтобы как ЧТ, так и т-ру и кол-во горячего воздуха дозировать в соответствии с кол-вом влаги, проходящей через камеру в единицу времени. Из камер, предназначенных для охлаждения, каждая самостоятельно подключается к отдельной воздушной коммуникации, причем предусмотрена возможность устанавливать т-ру, влажность и кол-во воздуха соответственно кол-ву сахара, проходящего через камеру в единицу времени. Подлежащий сушению сахар перемещается на изолированной подставке между электродами высокого потенциала и заземления; скорость его перемещения приспосабливается к содержанию в нем влаги. Каждая камера зоны сушения оборудована ВЧ-установкой и агрегатом для кондиционирования воздуха и представляет собой самостоятельное целое, так что может быть установлено любое число камер. Каждая система камер охлаждения оборудована общей установкой для кондиционирования воздуха и органами для регулирования т-ры. Сахар перемещается ленточным транспортером, на 50% проницаемым для воздуха и изготовленным из диэлектрич. материала (напр. из найлона), теплостойкого и не приобретающего запаха в сушильной зоне. Скорость движения транспортера регулируется. Как излучающие, так и воспринимающие поверхности электродов проницаемы для воздуха минимум на 50%. Расстояние от высушиваемого материала доступно регулировке. Электроды служат для ленточного транспортера направляющими подкладками. Точки подключения тока расположены так, что находятся на одинаковом расстоянии от краев и на двойном друг от друга. Имеется ВЧ-приспособление для регулировки частоты и напряжения тока. Л. Шапиро

62385 П. Усовершенствование способа получения глутаминовой кислоты. Шейфор, Хегорд (Procédé perfectionné de préparation d'acide glutamique. Shafor Ralph W., Heegaard Erik V.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Франц. пат. 1080159, 7. 12. 54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1218 (франц.)]

Способ предусматривает получение глутаминовой к-ты из щелока, или концентрата являющегося отходом при сепарации мелассы по методу Стеффена; из указанных р-ров до или после гидролиза осаждают Ca в виде нерастворимой в воде соли (карбоната, фосфата, сульфита, бисульфита, бикарбоната); осадок отфильтровывают. Из фильтрата выделяют глутаминовую к-ту. В. Гурни

62386 П. Способ получения агар-агара. Тжоа Си Лиан (Verfahren zur Bereitung von Agar-Agar. Tjoa Sie Lian). Пат. ФРГ 925969, 4.04.55

Морские водоросли, после > 12-часового вымачивания в холодной воде, тщательно измельчают до тех пор, пока клеточки не будут разрушены и агар-агар может быть выделен обычным методом. Перед выделением агар-агара размельченную массу промывают холодной водой для удаления связывающих в-в, причем эту промывку можно проводить в воронкообразном сосуде с подводом холодной воды снизу и отводом отработанной воды сверху. В. Никифорова

См. также: Методы определения сахаров 60912, 60913, 60915, 60917, 19661 Бх. Взаимодействие агар-агара со спиртами 60285

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

62387. Повышение выхода дрожжей методом адсорбционной очистки мелассы активированным углем. Юницкая Н. В., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, 12, 169—180

Темноокрашенные поверхностноактивные колл. в-ва, содержащиеся в мелассе, тормозят рост дрожжей. При выращивании дрожжей по воздушно-приточному методу на мелассовом сусле с добавкой 1% вышеперечисленных в-в накопление дрожжевой массы понижается на 14,9—23% по сравнению с контролем. Мелассы, содержащие повышенное кол-во красящих в-в, подвергали осветлению норитом и коллактивитом. По изменению цветности устанавливали оптимальные дозы угля и необходимую длительность обработки мелассового сусла. Наилучший эффект получен при обработке сусла 5% коллактивита в течение 15 мин. Коллактивитная очистка высокоцветных мелассс приводит к увеличению выхода дрожжей в среднем на 10%. Применение коллактивита экономически выгодно; он дешевле норита и его получение может быть легко осуществлено на любом дрожжевом заводе. М. Плевако

62388. Обезвоживание дрожжей при помощи ротационного вакуум-фильтра. Стухлик (Odvodňovanie droždia vákuovým rotačným filtrom. Stuchlík Václav), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 8, 174—178 (словац.)

Описан процесс обезвоживания дрожжей по способу Маутнера при помощи ротационного вакуум-фильтра шведской фирмы СИА: длина окружности фильтра 6,25 *м*, разрежение 670—700 *мм* рт. ст. Потребность в электроэнергии составляет: 2,2 *кв* для мотора, осуществляющего вращение, и 12,0 *кв* для мотора вакуум-насоса. Часовая производительность вакуум-фильтра составляет 1300—1500 *кг* дрожжей с 28% сухих в-в. Применение этого аппарата полностью разрешает проблему непрерывного выделения хлебопекарных дрожжей. Приведена схема установки. Плевако

62389. Простой, легко контролируемый метод выделения дрожжей из одной клетки. Клинкхаммер (Eine leicht kontrollierbare Methode zur Herstellung von Hefe-Einzellkulturen. Klinkhammer F.), Brauwissenschaft, 1956, № 5, 123 (нем.)

Культуру дрожжей разводят стерильным пивным суслом с таким расчетом, чтоб под микроскопом в поле зрения обнаруживалась одна клетка. При помощи микрокапиллярной пипетки ее переносят с предметного стекла в небольшое кол-во стерильного сусла и получают чистую культуру дрожжей. Метод прост и позволяет быстро, под контролем микроскопа получать дрожжевые культуры из одной клетки. М. Плевако

62390. О средах для подготовки к спорообразованию и для спорообразования дрожжей саке и хлебопекарных. Сандо (An inquiry into presporulation and sporulation media for saké and bakers yeasts. Sando Nobundo), Sci. Repts Tohoku Univ., 1956, Ser., 4, **22**, № 2, 99—113 (англ.)

Изучали спорообразующую способность (СС) 11 штаммов дрожжей. Применяли в качестве сред гипсовые блоки и жидкую ацетатную среду, содержащую 0,1% р-ра уксуснокислого натрия. Предварительно культуры обрабатывали в течение 3—6 дней на одной из подготовительных сред (агар на томатном соке, свежий экстракт койи и др.). Из каждых двух блоков или 4 сосудов при жидкой культуре брали по 250 клеток и исследовали на содержание в них асков со спорами. Найдено, что СС дрожжей варьирует в соответствии с условиями культивирования и изменяется от штамма к штамму. Добавление к ацетатной среде источников N в виде различных препаратов пептона усиливает СС дрожжей. При этом стимулирующее действие пептона тем сильнее, чем выше его способность к разложению. Добавление 0,02% глюкозы и 400 $\gamma/л$ пантотената оказывает тормозящее действие на СС дрожжей. Дрожжи саке имели сравнительно высокую СС на гипсовых блоках при предварительном культивировании на экстракте койи. Добавление к ацетатной среде пептона усиливало СС. Для хлебопекарных дрожжей гипсовые блоки непригодны, но на ацетатной среде они легко образовывали споры. А. Жвирблянская

62391. Основные направления использования ферментативных процессов в промышленности. Борцани (Tendências atuais nas tindústrias de fermentação. Borzani Walter), Engenharia, 1956, **15**, № 168, 140—142 (порт.)

Рассмотрено развитие использования микроорганизмов для произ-ва этанола, бутанола, лимонной к-ты, глюконата кальция, витаминов B_2 и B_{12}, декстрана, антибиотиков. Г. Н.

62392. Технологическая оценка картофеля, предназначенного для переработки. Зайиц (Příspěvek k technologickému hodnocení brambor pro zpracování v bramborářském průmyslu. Zajíc Julius), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 3, 126—131 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрены требования, предъявляемые к картофелю в качестве сырья для спирт., крахмалопаточной и овощесушильной пром-сти. Г. Новоселова

62393. Определение крахмала в зерновом сырье для производства спирта. Горак, Янке (Bestimmung des Stärkegehalts in Getreidearten für Brennereizwecke. Horak W., Jancke I.), Branntweinwirtschaft, 1956, **78**, № 21, 457—458 (нем.)

Сопоставлением массовых анализов по методам Эверса и биологическому установлено, что результаты получаются практически одинаковые при анализе пшеницы, несколько пониженные при анализе ржи и солода методом Эверса и несколько повышенные при анализе кукурузы этим методом. Рекомендуется измельчать пробу весом незначительно выше того, что берется на анализ, во избежание погрешностей из-за неравномерного распределения оболочек в пробе. При биологич. методе определения принимается для расчета выход спирта в 0,64 $л/кг$ крахмала при разваривании под давлением и 0,63 $л/кг$ при разваривании в кипящей водяной бане, учитывая, что в первом случае часть спирта получается из гидролизуемых углеводов, сопутствующих крахмалу. Указывается, что биологич. метод требует квалифицированного выполнения и непригоден для текущего производственного контроля. Г. Ошмян

62394. О зависимости между температурным режимом разваривания зерна и выходом из него спирта. Забродский А. Г., Положишник А. Ф., Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. и ликероводоч. пром-сти, 1956, № 3, 96—102

Исследована зависимость выхода спирта от т-ры разваривания зерна в диапазоне 100—160°. С повышением т-ры растворимость зерна кукурузы и овса заметно возрастала, вследствие чего увеличивались кол-во сухих в-в, перешедших в р-р, и конц-ия сусла. С т-рой разваривания коррелировали показатели цветности, кислотности, и pH сусла, повышение которых указывало на ускорение сахароаминной р-ции. Оптимальная т-ра для разваривания зерна кукурузы 140—150°, но необходимо учитывать степень измельчения зерна и продолжительность разваривания. Выход спирта зависит от т-ры и кол-ва воды, применяемой при разваривании зерна. Меланоидины, образующиеся в процессе разваривания, инактивируют амилолитич. ферменты солода. Г. Новоселова

62395. Теория отгонки спирта. Суковатый, Навратил (Teorie vyvařování alkoholy. Sukovatý Jaroslav, Navrátil Jan), Kvasný průmysl, 1956, **2**, № 10, 225—227 (чеш.; рез. русск., нем., англ. франц.)

Приведена математич. характеристика процессов отгонки спирта в различных условиях. Г. Ошмян

62396. Ректификация спирта. Суковатый (Rektifikace lihu. Sukovatý Jaroslav), Kvasný průmysl, 1957, **3**, № 1, 7—11 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

На основании физ.-хим. данных рассмотрена теория очистки спирта и методы вычисления параметров процесса очистки для обычно применяемой аппаратуры. Г. Н.

62397. Исследование процесса ректификации этилового спирта на насадочных колоннах. Цыганков П. С., Стабников В. Н., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 16, 121—130

Исследования проводились в лабор. условиях на колоннах со стеклянной кольцевой насадкой: размер колец 8×6, 3×0,9 $мм$, уд. поверхность 784 $м^2/м^3$, свободный объем 0,646 $м^3/м^3$, об. в. 700 $кг/м^3$. Высота слоя насадки, эквивалентная 1 ед. переноса, в пленочном режиме равна 95 $мм$, в режиме свободного эмульгирования 74 $мм$, в режиме принудительного эмульгирования 82 $мм$. Выявлено, что при расходе пара 0,7 $кг$ на 1 $кг$ безводн. спирта, содержание альдегидов в эпюрате не превысило 0,0005% и снижалось до 0,00025% при повышении удельного расхода пара в эпюрационной колонне. Содержание эфиров не удавалось снизить <100 $мг/л$ даже при повышении удельного расхода пара до 1,32 $кг/кг$. Увеличение слоя насадки с 975 до 1300 $мм$ практически не влияло на содержание эфиров и альдегидов в эпюрате, тогда как при его снижении до 650 $мм$ наблюдалось резкое возрастание содержания альдегидов в эпюрате, не сопровождаемое возрастанием содержания эфиров. Изменение высоты слоя насадки в концентрационной части эпюрационной колонны не влияло на характер распределения примесей в колонне. С понижением конц-ии рассиропки понижается содержание эфиров и альдегидов в эпюрате. В ректификационной колонне максим. конц-ия эфиров падала на зону крепости спирта $\sim 70\%$, причем крепость спирта эпюрата не влияла на ход перегонки этанола. Предполагается, что наличие эфиров в ректификате высшей очистки обусловлено наличием в эпюрате изомасляноэтилового эфира. Показано, что ректификация спирта на насадочных колоннах возможна, причем она наиболее эффективна в режиме принудительного эмульгирования. Высота слоя насадки для выварной части должна быть эквивалентна $\geqslant 7,5$ теоретич. тарелкам (ТТ) для эпюрационной колонны и $\geqslant 8,5$ ТТ для ректификационной колонны; для концентрационной части ректификационной колонны $\geqslant 28,5$ ТТ, а для эпюра-

ционной колонны число ТТ определяется степенью конц-ии примесей. Приведены схемы опытных колонн и кривые распределения примесей по высоте колонн.
Г. Ошмян

62398. **Нормы контроля и использования специальной аппаратуры, применяемой для измерения крепости спирта. Тамбурини** (Norme per il controllo e per l'uso degli apparecchi di misura adoperati, con speciale riguardo all'alcolometria. Tamburini Vincenzo), Chimica, 1955, 31, № 5, 197—201 (итал.)

Описаны разные типы ареометров с термометрами, условия, которым они должны отвечать, и правила работы с ними.
А. Марин

62399. **Образование уксусного альдегида при взаимодействии этилового спирта с ржавым железом. Егоров А. С., Козлова Д. А.,** Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. и ликеро-водоч. пром-сти, 1956, № 3, 181—184

Изучено образование альдегидов в спирте-ректификате при контактировании с ржавым железом и другими металлами и динамика образования альдегида в спирте при различных условиях хранения. Контактирование спирта с окисленной поверхностью железа приводит к образованию и постепенному накоплению уксусного альдегида. При контактировании спирта с чистым нержавым железом, медью и алюминием образование альдегида фактически не происходило. Образование альдегида прекращается при израсходовании окислов железа. Окислительные свойства поверхности железа, покрытого ржавчиной, восстанавливаются при повторном взаимодействии ее с воздухом. Для предотвращения образования альдегидов, при мойке цистерн для спирта необходимо проволочными щетками очищать всю ржавчину, в стационарных хранилищах следует ограничивать обмен воздуха, резервуары должны быть максимально заполнены. Кровлю резервуаров в летнее время рекомендуется охлаждать, поливая водой. Рационально применение алюминиевой тары для спирта высшей очистки.
Г. Новоселова

62400. **Теория и практика приготовления солодового молока на спиртовом заводе. Забродский А. Г.,** Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. и ликеро-водоч. пром-сти, 1956, вып. 3, 79—88

Опытами, проведенными в лабор. и производственных условиях, установлено, что присутствие экстрактивных в-в зерна облегчает извлечение амилазы солода водой. Разработан способ произ-ва солодового молока с применением сладкого затора вместо воды, что обеспечивает более полное извлечение ферментов, равномерную дозировку и более полное растворение крахмала солода и оптимальный температурный режим. Произ-во солодового молока на заторе с добавлением 0,15—0,20% формалина гарантирует естественно чистое брожение и кислотность ≤ 0,15—0,20°.
Г. Новоселова

62401. **Определение катионов, добавленных в виски. IV. Пламенноспектрофотометрическое определение лимонной кислоты. Про, Нелсон** (Determination of distinctive added organic materials to whisky. 6. Spectrophotometric determination of citric acid. Pro Maynard J., Nelson Raymond), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists., 1956, 39, № 4, 952—957 (англ.)

Пробу виски (10 *мл*) упаривают до 2—3 *мл*, доводят водой до 25 *мл* и центрифугируют при 2000 об/мин. в течение 15 мин. Охлаждают во льду 10 *мл* центрифугата, добавляют 1 *мл* H_2SO_4 (25 *мл* конц. H_2SO_4 и 100 *мл* воды), 0,25 *мл* метафосфорной к-ты (40 *г* в 100 *мл* воды), 0,5 *мл* р-ра KBr (24 *г* KBr в 100 *мл* водн. р-ра) и 1,5 *мл* р-ра $KMnO_4$ (~6,5 *г*/100 *мл*). Через 10 мин. разрушают избыток $KMnO_4$, добавляя разб. H_2O_2, добавляют 7 *мл* гептана, встряхивают в течение 1 мин., вновь помещают в лед и через несколько минут снова встряхивают в течение 30 сек. После расслоения отбирают 5 *мл* гептана и добавляют к 2,5 *мл* р-ра KOH (30 *г* KOH в 100 *мл* водн. р-ра) и 5 *мл* пиридина. Нагревают в бане при 80° в течение 4 мин., взбалтывают, охлаждают во льду и центрифугируют при 2000 об/мин в течение 10 мин. Отбирают 3 *мл* слоя пиридина, добавляют к 2 *мл* абс. спирта и определяют поглощение при 535 *мμ*. Часть V см. РЖХим, 1957, 59417.
Г. Новоселова

62402. **Современные достижения в области производства бутанола сбраживанием мелассы. Хонго** (糖蜜によるブタノール醗酵の最近の動向．本江元吉), 醗酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, 14, № 12, 1—8 (японск.)

62403. **Влияние соковой воды картофеля на бутанол-ацетоновое брожение. Врана-Гейналова** (Vliv hlizové bramborové vody na butanol acetonové kvašeni. Vraná—Hejnalová Dagmar), Kvasný průmysl, 1957, 4, № 2, 32—36 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Четырехгодичная полупроизводственная проверка получения р-рителей (бутанола, ацетона и др.) путем сбраживания отходов картофелекрахмального произ-ва дала положительные результаты. Отходы, состоящие из 23% конц. соковой воды, 27,5% ямного крахмала и 49,5% прессованной мезги, дают затор с содержанием примерно 4,5—5,5% крахмала. При брожении на 70 *гл* сусла давалось 2000 *мл* культуры. После отгонки получалась смесь, состоящая из 60,53% бутанола, 29,31% ацетона и 10,17% этанола. Несброженного крахмала оставалось около 0,26% при времени брожения от 48 до 55 час. Изучением в точных лабор. условиях установлено, что присутствие в заторе соковой воды картофеля благоприятно действует на процесс брожения и что при использовании отходов картофелекрахмального произ-ва результаты получаются лучше, чем при чисто картофельных заторах. В присутствии соковой воды процесс брожения идет ровнее и состав р-рителей (в их процентном соотношении) получается относительно постоянным.
Н. Баканов

62404. **Открытие кетокислот в пивных дрожжах и солодовых ростках методом хроматографии на бумаге. Кнорр** (Über den papierchromatographischen Nachweis von Ketosäuren in Bierhefen und Malzkeimen. Knorr Fritz), Brauwissenschaft, 1956, 9, № 11, 286—287 (нем.; рез. англ.)

Методом хроматографии на бумаге с предварительным переводом кетокислот исследуемых в-в в гидразоны были идентифицированы в низовых пивных дрожжах: α-кетоадипиновая, серин, гомосерин и γ-окси-α-кетоглутаровая к-ты. В солодовых ростках идентифицированы оксипировиноградная к-та, треонин и гомосерин.
Г. Ошмян

62405. **Влияние температуры сушки хмеля на содержание мягких смол. Зуб** (Wływ temperatury suszenia chmielu na zawartość żywic miękkich. Zub Leon), Przem. spożywczy., 1957, 11, № 1, 31—32 (польск.; рез. русск., англ.)

Изучалось изменение содержания α- и β-мягких смол в хмелевых шишках после сушки при 40—75°. Повышение т-ры сушки > 50° ведет к снижению содержания мягких смол и ухудшению пивоваренного качества хмеля. Сушка при 55° изменяет окраску лупулина (темно-желтая) и запах (слегка дымный). Повышение т-ры сушки до 60—65° делает хмель непригодным для пивоварения. Опытной сушкой в вакуум-сушилке, в сушилке с сильной вентиляцией и обычной сушилке при 50° установлено, что различие условий сушки при умеренной т-ре не влияет на содержание мягких смол.
Р. Залманзон

62406. **Характеристика хмеля. V. Эфирное масло хмеля. Говард. VI. Влияние разновидности хмеля на состав α- и β-кислот. Говард, Татчелл**

(Evaluation of hops. V. The essential oil of hops. Howard G. A. VI. Influence of variety on the composition of the α- и β-acids. Howard G. A., Tatchell A. R.), J. Inst. Brew., 1957, **63**, № 2, 126—138, 138—142 (англ.)

V. Газовый хроматографич. анализ эфирного масла хмеля показал, что оно представляет собой смесь углеводородов и окисленных в-в, две основные фракции которых быстро отделяются хроматографией на силикагеле. Углеводороды, составляющие 70—80% общего содержания масел, состоят главным образом из мирцена, кариофиллена и гумулена в соотношении, зависящем от образца хмеля. Более сложная окисленная фракция содержит значительное кол-во сложных эфиров по крайней мере 12 жирных к-т. Эта фракция отсутствует в пиве, приготовленном обычной варкой охмеленного сусла.

VI. Пропорция когумулона в α-кислоте и колупулона в β-кислоте, как показали анализы большего кол-ва образцов хмеля, является сортовым признаком и мало зависит от места произрастания. Отношение колуплона в β-кислоте к когумулону в α-кислоте приблизительно постоянно. Мужские цветы хмеля содержат гумулон и лупулон вместе с их аналогами. Процентное содержание когумулона в α-кислоте относится к процентному содержанию колупулона в β-кислоте одинаково, как в мужских цветах, так и в женских. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 32882. А. Емельянов

62407. О значении аромата хмеля. Салач (O významu vůně chmele. Salač V.), Chmelařství, 1957, **30**, № 1,7—8, № 2, 27—28 (чешск.)

Содержание эфирного масла (ЭМ) колеблется у различных сортов хмеля от 0,2 до 0,6% и увеличивается в процессе дозревания хмеля. Дистилляцией в вакууме можно плучить ЭМ в виде прозрачной жидкости. Точный состав ЭМ до сих пор неизвестен. Во избежание разрушения предложено извлекать ЭМ, пропуская через измельченный хмель водяной пар, очищая конденсат активированным углем и экстрагируя ЭМ. Содержание ЭМ обратно пропорционально качеству хмеля. Часто в ЭМ содержатся резко пахнущие в-ва (напр. амилсульфид), которые в большей или меньшей степени влияют на аромат хмеля. В качестве критерия аромата хмеля взято йодное число. Предполагается, что, чем ниже йодное число, тем лучше качество хмеля. Б. Адамец

62408. Затруднения при осахаривании. Главачек (Potíže při zcukřování. Hlavacek František), Kvasný prumysl., 1957, **3**, № 2, 25—26 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Рассмотрены причины плохого или замедленного осахаривания пивного затора и даны практич. указания по упорядочению дефектов работы. Чаще всего причина плохого осахаривания лежит в качестве сырья и в частности зависит от состава воды, которая иногда снижает осахаривающую активность ферментов. Неправильное солодоращение, в особенности короткого периода, не обеспечивает нормального процесса осахаривания. Рекомендуется в этих случаях работать на смеси солодов с различными свойствами. Самым важным является температурный режим, который должен меняться в зависимости от качества солодов и в особенности от характера добавок в затор. Часто процесс осахаривания может быть исправлен изменением плотности затора. Возможно исправление сусла и в бродильных чанах путем добавки в него солодовой ферментативной вытяжки. Н. Баканов

62409. О влиянии подпороговых концентраций консервантов на размножение и бродильные свойства дрожжей в солодовом сусле. Райбле (Über den Einfluß unterschwelliger Konservierungsmittelkonzentrationen auf die Vermehrung und die Gärung von Hefe in Malzwürze. Raible Karl), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1957, **53**, № 3, 60—64 (нем.)

Исследовано влияние на жизнедеятельность чистой культуры винных дрожжей консервантов (К): Na-солей бензойной, сорбиновой, пропионовой, муравьиной, дегидрацетовой, *n*-хлорбензойной и салициловой к-т; Na-производных *n*-оксибензойноэтилового эфира; борной к-ты и метабисульфита К. В качестве субстрата применяли 10%-ное солодовое сусло, pH которого доводили фосфорной к-той до 4,1—4,2 во всех опытах до внесения дрожжевой культуры. Кол-во дрожжевых клеток в испытуемой среде определялось спектрофотометрически по степени мутности взвеси осадка, выделенного центрифугированием, промытого и доведенного до определенного объема 0,2%-ным р-ром Na_2CO_3. Содержание спирта в испытуемой среде определяли бихроматным методом Видмарка. Испытуемую среду выдерживали 10—17 дней при 25°. Кол-во дрожжевых клеток снижалось с повышением конц-ии К, вплоть до прекращения их размножения при достижении определенной конц-ии К. Аналогичной зависимости нет между конц-ией К и кол-вом образуемого спирта. Только при конц-ии К, приостанавливающей размножение дрожжей, спирта не образуется, тогда как при более низких конц-иях К во всех случаях образуется одинаковое конечное кол-во спирта и при этом меняется только продолжительность процесса его образования, которая увеличивается с повышением конц-ии К. Исключение из правила составляет действие метабисульфита К, критич. конц-ия которого, приостанавливающая рост дрожжей и образование спирта, возрастает с продолжительностью выдержки испытуемых сред. Г. Ошмян

62410. Автоматическое регулирование температуры при стерилизации пива. Виндхорст (Automatische Temperaturregelung bei der Biersterilisation. Windhorst), Brauwelt, 1956, **B96**, № 84, 1494—1497 (нем.)

Для обеспечения контроля работы пластинчатого стерилизатора предлагается автоматич. устройство, заключенное в распределительный шкаф, которое обеспечивает не только регулирование и контроль т-ры, но и в случае понижения последней автоматич. переключение потока пива на циркуляцию и последующий подогрев его до требуемой т-ры. Это устраняет возможность инфекции в случае кратковременных нарушений процесса, которые могли бы остаться незамеченными обслуживающим персоналом. В распределительном шкафу имеется самопишущий аппарат, фиксирующий время отклонения и т-ру. Наблюдение за диаграммой ведется через смотровое стекло. На шкафу установлена световая сигнализация. Отклонение т-ры предупреждается также гудком. Очистка установки и трубопроводов производится ежедневно до и после процесса и заключается в промывке холодной водой и последующей стерилизации при высокой температуре. Р. Залманзон

62411. Об инфекции молочнокислыми бактериями. Дин (Some investigations on Lactobacillus infection. Dean R. T.), J. Inst. Brew., 1957, **63**, № 1, 36—43 (англ.)

Сравнительно изучалась скорость роста некоторых видов типичных пивных молочнокислых бактерий (МБ) в пиве, пивном экстракте, охмеленном и неохмеленном сусле. Исследовались условия роста, в частности pH, т-ра, конц-ия дрожжевого экстракта и мальтозы, давление кислорода. Найдено, что наиболее сильный рост МБ происходит на пивном экстракте. Для уничтожения их в аппаратуре необходима среда со стерилизующими в-вами в конц-иях: бромистый цетилтриметиламмоний 1 : 5000, формальдегид 2%, сода каустич. 1%, гипохлорит натрия 0,1%, горячая вода при 66—71°, Для уничтожения этих микроорганизмов в те-

чение 2 час. при 10—13° необходим фосфорнокислый буфер при pH 1,5. Оптимальная т-ра для роста МБ в пиве 30°, оптимальное значение pH 3,7—3,8. Описаны способы обнаружения МБ в воде, сусле, пивных дрожжах и пиве. Некоторые виды пивных МБ были изолированы из солода и воздуха методами, описание которых приводится. А. Жвирблянская

62412. **Приготовление, анализ и применение колера.** Рёдерер (Verwendung, Untersuchung und Herstellung von Kulör. Roederer Helmut), Branntweinwirtschaft, 1955, **77**, № 24, 473—477 (нем.); Stärke, 1955, **7**, № 8, 205—209 (нем.; рез. англ.)

Рассматриваются способы приготовления, свойства, методы оценки качества и приемы применения колера для напитков. Описываются способы выявления свойств колера к образованию мути применительно к пиву, уксусу, спирту, к-там и безалкогольным напиткам. Указывается на необходимость для предотвращения выпадения мути, подбора колера с одинаковым с коллоидами напитка электрич. зарядом; описываются способы выявления заряда. Г. Ошмян

62413. **Предупреждение появления мути в пиве и его стабилизация.** Уоллерстейн (Chillproofing and stabilization of beer. Wallerstein Leo), Wallerstein Labs Communs, 1956, **19**, № 65, 95—110 (англ.; рез. франц.)

Рассмотрено развитие предложенного автором метода ферментативной обработки пива для предупреждения его помутнения при охлаждении. В США с развитием произ-ва бутылочного пива введена пастеризация для предупреждения его биологич. порчи. В 1911 г. разработан способ предохранения пива от появления мути при охлаждении, основанный на добавлении к пиву протеолитич. ферментов для разложения белковых в-в, предупреждающего их осаждение при охлаждении пива после пастеризации. Ферменты сохраняют активность после пастеризации, продолжая воздействовать на пиво, разлитое в бутылки, обеспечивая этим колл. стабильность пива на длительное время. В результате опытов получен запатентованный ферментативный препарат «коллупулин», широко применяемый в настоящее время в США для предупреждения помутнения пива в мелкой таре при охлаждении. А. Емельянов

62414. **Металлические мути пива. Влияние жести на коллоидную стойкость пива.** Мишель, Ганьер, Лебретон (Les troubles métalliques de la bière. Action de l'etain sur la stabilité colloïdale de la bière. Michel G., Gagnaire B., Lebreton Ph.), Fermentatio, 1956, № 6, 275—288 (франц.; рез. флам.)

Исследован процесс образования оловянной мути на двух образцах светловго пива низового брожения, плотностью 12,6° Баллинга, сваренных в разных котлах и хранившихся разное время. Обработка пива ионами олова производилась солянокислыми р-рами $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, обработка жестью — погружением в пиво полосок жести с поверхностью $\sim$10 *см*². Мутность измерялась электрофотометром Мёнье. Ионы Sn^{2+} не оказывают каталитич. действия на появление мути от окисления, но участвуют в образовании мути вследствие адсорбции или других способов связи с колл. частицами пива. Охлаждение ускоряет этот процесс. В опытах с жестью показано, что переход в р-р Sn^{2+} происходит очень медленно, растворение ускоряется в присутствии Pb, окислителей и при повышении т-ры. Интенсивность этого действия различна для разных образцов пива. См. РЖХим, 1957, 25191. А. Емельянов

62415. **Источники погрешностей при определении плотности экстракта ареометром или пикнометром.** Кемпф (Fehlerquellen bei Extraktbestimmungen mittels Spindel oder Pyknometer. Kämpf W.), Brauerei, 1956, **10**, № 94—95, 640—644 (нем.)

Рассматриваются принципы изготовления различных видов сахарометров и таблиц к ним вообще и, в частности в Германии, а также связанные с ними погрешности определения плотности чисто сахарных р-ров и многокомпонентных жидкостей в производственной практике (в основном в пивоварении). Приводится перечень мер, принятых в Германии в целях приближения показаний сахарометров к пикнометрическим. Г. Ошмян

62416. **К определению цвета сусла и пива.** Шильфарт (Ueber die Farbmessung bei Würze und Bier. Schilfarth H.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1956, **9**, № 4, 39—43 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описывается первый прибор, выпущенный фирмой Хеллиге (Hellige) в ГДР, для определения цветности в сусле и пиве по методу Комитета анализов Европейской пивоваренной конвенции (EBC). Прибор представляет собой визуальный колориметр с набором кювет и эталонов цветности в виде дисков, на которых установлены по 9 шт. цветных стекол круглой формы. Комплект стекол прибора составлен из красных и желтых стандартных стекол Ловибонда (серии № 52). С помощью прибора облегчается определение цветности, но сохраняются ошибки, связанные с субъективностью метода. Точность измерения составляет $\pm$0,5 ед. цветности. Более точный метод, спектрофотометрический, принят Американским о-вом химиков пивоваренной пром-сти (США). Интенсивность цвета пива измеряется в монохроматич. свете при длине волны в 430 *мμ*. Для определения цветности сусла этот метод еще не принят. Л. Шмидт

62417. **Определение магния и кальция в пиве.** Оуэйдс, Рубин, Бреннер (The determination of magnesium and calcium in beer. Owades Joseph L., Rubin George, Brenner M. W.), Amer. Brewer, 1957, **90**, № 1, 42—45, 55 (англ.)

Приведен метод определения Mg и Ca в пиве титрованием р-ром натриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (I). Для определения Mg и Ca в твердых пивоваренных материалах (хмель, солод) 1—2 *г* образца подвергают мокрому сжиганию с азотной и серной к-тами и перекисью водорода, доводят полученный от мокрого озоления р-р до pH 5 добавлением буферного аммоний-но-аммиачного р-ра. Затем переводят количественно полученный р-р в мерную колбу на 100 *мл* и аликвот этого р-ра титруют I. В. Грживо

62418. **Микробиологический контроль производства и разлива пива.** Банкер (Microbiological control of brewing and bottling. Bunker H. J.), Wallerstein Labs Communs, 1956, **19**, № 65, 143—155 (англ.; рез. франц., исп.)

Инфицирование пива происходит на различных этапах технологич. процесса: при охлаждении сусла, в суслопроводах, при передаче пива из бродильни в лагерный подвал, в чанах и танках. Инфекция может быть введена с дрожжами, сахарным сиропом и др. Источником инфекции являются также бутылки, разливные машины, пробки. Степень чистоты вымытых бутылок испытывалась покрытием их с внутренней стороны сусло-агаром и наблюдением развившейся микрофлоры. Основным типом инфекции обнаружены *Flavobacterium proteus*, молочнокислые бактерии и подвижные палочки. Рассматривается система контроля пивоварения на Британских пивоваренных з-дах, не производящих пастеризацию пива. Надлежащий контроль и качество мойки всего оборудования и бутылок значительно уменьшает опасность инфекции для непастеризованного пива. А. Жвирблянская

62419. Эпоксидные смолы в качестве покрытий для стальной аппаратуры. Клазар (Epoxydové pryskyřice jako nátěrová hmota pro ocelové ležácké tanky. Klazar Gaston), Kvasný průmysl, 1956, **2**, № 12, 268—269 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Шестимесячное испытание покрытий пивоваренной аппаратуры (стального хранилища и бродильного чана емк. 12 *м*³) на основе хлорированного поливинилхлорида (I) и эпоксидной смолы «упон 1200Р» (II), разработанной в Чехословакии, показало, что покрытия на основе I в течение длительного времени сообщают посторонний привкус пиву и задерживают брожение, а покрытия из II совершенно инертны. Рекомендовано применение II в пивоваренных произ-вах в качестве материала для покрытий стальных сосудов. Л. Песин

62420. Уксуснокислое брожение в условиях погруженных культур. Грончек, Вистер (Submerzné octové kvasenie. Hronček Ján, Wister Viliam), Kvasný průmysl, 1956, **2**, № 10, 227—229 (словацк.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Приведены данные лабор. и заводских опытов по выработке уксуса методом погруженных культур. Изучены условия селекции и приготовления чистых культур, влияние т-ры, pH и состава среды, ингибиторов и посторонней микрофлоры. В производственных условиях кислотность повышается на 2,6—2,8% за сутки. Г. Ошмян

62421. Опыт получения масляной кислоты из крахмала. Сюэ-Юй-Янь (利用澱粉製造酪酸的試驗 薛禹言）,化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 8, 385—387 (кит.)

Крахмал гидролизуют в автоклаве и инокулируют *Aspergillus oryzae* (20% от веса крахмала). Для подкисления осахаренного р-ра используют *Bacillus Delbrueckii*. Для образования масляной к-ты р-р инокулируют *Granulobacter lactobutyricum*. После брожения производят очистку 1%-ным известковым молоком и затем содой (30% к весу сырья). После этого обрабатывают серной к-той (66° Bé) и фракционируют 4 раза. М. Гарденин

62422. Изучение винных дрожжей. II. Сравнение образования спирта в различных образцах виноградного сусла. Ранкин (Studies on wine yeasts. II. Comparison of ethanol production in different samples of grape juice. Rankine B. C.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, **6**, № 3, 414—420 (англ.)

Семнадцать образцов пастеризованного виноградного сусла приготовленного из трех сортов винограда, сбраживали пятью штаммами винных дрожжей в течение 4-х недель при исходной плотности сусла ~25° по сахарометру. Выход спирта определяли пикнометром. Два штамма давали устойчивые, высокие выходы спирта во всех образцах сусла, один давал постоянный, низкий выход, а два давали колеблющийся выход. Найдено, что для сбраживания разных сортов виноградного сусла целесообразно применять различные дрожжи. Состав несахаров сусла влияет различно на различные дрожжи. Часть I см. РЖХим, 1957, 43177. О. Бакушинская

62423. Рациональная технология переработки винограда Асыл кара. Абрамов Ш. А., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 2, 16—18

На основе опытов по улучшению качества десертных вин из винограда Асыл кара, произрастающего в условиях Хасавюртовского р-на Дагестанской АССР, рекомендована следующая технологич. схема их произ-ва: сбор винограда производить при сахаристости ≥20% и титруемой кислотности 7—9*г/л*; виноград раздавливать с отделением гребней; при перекачке мезги в чан производить отъем 10—20 *дкл* сусла с 1 *т* винограда. Затем после частичного брожения спиртовать мезгу и настаивать в закрытом чане 10 суток. После прессования сусло самотек и первого давления перекачивают в бочки. В готовом вине должно быть 14—16% сахара, 16 об.% спирта и 5—7 *г/л* титруемой кислотности. Для приготовления вин типа Кагора, после отъема сусла мезгу в том же чане нагревают при постоянном помешивании до 65° в течение 30 мин. Готовое вино доводят до содержания в нем 16% сахара, 16 об. % спирта и 5—7 *г/л* титруемой кислотности. В. Гурни

62424. О бактериях, вызывающих яблочно-молочнокислое брожение вин. Бидан (Sur quelques bactéries isolées de vins en fermentation malolactique. Bidan Pierre), Ann. Inst. rech. agron., 1956, **E5**, № 4, 597—617 (франц.)

Яблочно-молочнокислое брожение вин улучшает качество, уменьшает общую кислотность и придает стабильность винам, поэтому практикуется засев вин чистыми культурами, вызывающими эти брожения. Для выделения бактерий использовали среду: яблочной к-ты 2 *г*, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 100 *мг*, $FeSO_4$ следы, ацетата Na 3 *г*, томатного сока 25 *мл*, $CaCO_3$ 1 *г*, дрожжевой воды (0,6%) 1 *л*. Изолированы 18 штаммов, в т. ч. 12 штаммов стрептококков, 4 штамма кокков в тетрадах (сарцины) и 2 штамма бацилл, приведена их морфологич. и физиологич. характеристика. Температурный оптимум для большинства бактерий 25—32°, pH>4 благоприятствует росту яблочно-молочнокислых бактерий, при pH 3,5 — 4 рост замедляется, а при pH<3,5 останавливается. Спирт до 5° не влияет на рост микроорганизмов, повышение спиртуозности замедляет, а при 15° прекращает рост. В равных дозах яблочная к-та более благоприятна, чем винная. Г. Валуйко

62425. О возможности применения *l*-аскорбиновой к-ты при изготовлении тихих и игристых вин. Кох (Über die Anwendungsmöglichkeiten von l-Askorbinsäure bei der Wein- und Schaumweinbereitung. Koch J.), Weinberg und Keller, 1956, **3**, № 10, 463—473 (нем.)

При сравнении действия SO_2 и *l*-аскорбиновой к-ты (I) установлено, что SO_2 незаменима для предотвращения нежелательных ферментативных процессов в вине, тогда как I лучше тормозит неферментативное окисление. Восстанавливающее действие I больше, чем SO_2, кроме того, I полезна для организма человека. Слабая сульфитация вина перед розливом (20 *мг/л*) оказывает вначале благоприятное действие, улучшая вкус, но через год выдержки вкус таких вин характеризуется как «притупленный», в то время как вина с добавлением I обнаруживают тонкий букет и вкус. Особенно благоприятные результаты оказывает добавление I в кол-ве 4—5 *г/гл* при изготовлении игристых вин. Е. Датунашвили

62426. Помутнение вин. Кейль (Zákaly vín. Keil M.), Kvasný průmysl, 1955, **1**, № 10, 225—227 (чешск.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Рассмотрены причины помутнения вин. На основании проведенных исследований указаны пути борьбы с помутнением. Е. Шнайдер

62427. Обработка вин теплом. Барраль (Le traitement des vins par la chaleur. Barral F.), Rev. belge vins et spirit., 1957, **13**, № 3, 111—114 (франц.) См. также РЖХим, 1956, 60163 И. С.

62428. Применение ионитов в виноделии. Бертуцци (Dello scambio ionico in enologia. Bertuzzi Alberto.), Italia vinic. ed. agrar., 1956, **46**, № 3, 87—91 (итал.)

Отмечается, что иониты портят букет вина и превращают его в водн. р-р спирта, а также адсорбируют витамины. Перспективно применение ионитов в произ-ве вермутов. Н. Славина

62429. Новый способ обработки мускатов, сладких фильтратов и виноградных соков. Бертуцци (Nuovi sistemi di lavorazione per moscati, filtrati

dolci e succhi d'uva. Bertuzzi Alberto), Riv. viticolt. e enol., 1956, 9, № 3, 71—76 (итал.)

Рассмотрены преимущества новой центрифуги «Турбины», осуществляющей автоматич. разгрузку отстоя до 6 раз в час без остановки агрегата. Производительность ее в 16 раз больше обычной центрифуги. «Турбина» применяется при содержании дисперсной фазы 0,5—10%. Описаны опыты по применению «Турбины» на ряде производств. Н. Славина

62430. **Влияние некоторых факторов на мадеризацию вина. Казумов Н. Б.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 6, 13—16

Опытная мадеризация виноматериалов в 6-тилитровых дубовых бочках в течение 40 дней при 55—60° показала, что наилучшим является сорт винограда Воскеат из Эчмиадзинского и Аштаракского районов. Происхождение дуба не оказывает влияния на процесс мадеризации. Процесс мадеризации вина в бочках из казанской клепки вначале протекал более интенсивно, чем в бочках из белорусской клепки. В дальнейшем эта разница сглаживалась. Содержание отдельных компонентов в древесине после 6-месячной мадеризации снижается незначительно: экстративных в-в — на 0,06%, дубильных — на 0,035%, полифенолов — на 0,018%. Выдвигается положение, что дубильные в-ва, полифенолы и в некоторой степени лигнин и пентозы непосредственно участвуют в формировании Мадеры. Г. Ошмян

62431. **Гамма-лучевая мадеризация вин. Кипиани Р. Я., Нуцубидзе Н. Н.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 6, 16—17

При облучении крепленых виноматериалов дозами 100 и 200 тыс. фэр, происходят в основном изменения состава, идентичные происходящим при мадеризации термич. обработкой, за исключением значения pH, которое при облучении значительно снижается, что придает вину свежий вкус, тогда как при термич. обработке вкус не изменяется. Облучение γ-лучами вызывает мадеризацию и способствует быстрому формированию вин типа портвейн. Г. Ошмян

62432. **Пороки вин. Вандер-Готен** (Les défauts des vins. Vander Goten Robert), Rev. belge vins et spirit., 1957, 13, № 2, 62—64 (франц.)

Краткое описание обычно встречающихся пороков вин разного возраста и качества, в зависимости от состояния винограда, подвальной техники и болезни вина. И. Скурихин

62433. **О некоторых нарушениях процесса виноделия, вызванных дрожжевыми грибами. Барре, Бидан, Андре** (Sur quelques accidents de vinification dus a des levures a voile. Barret André, Bidan Pierre, André Lucette), Compt. rend. Acad. agric. France, 1955, 41, № 9, 426—430 (франц.)

Присутствие дрожжей *S. oviformis* желательно при произ-ве спец. вин (бургундские желтые вина), но нежелательно при произ-ве обычных бургундских белых вин. В последнем случае можно предотвратить развитие этих дрожжей путем правильной доливки вина в бочки. Плохое качество бургундских желтых вин может быть вызвано развитием дрожжей *Brettanomyces*. Этого можно избежать путем посева *S. oviformis* сразу после основного брожения. В. Горюшин

62434. **Холодоустойчивость вин и их транспортировка зимой. Кудряшов Н., Моисеева Н.,** Холодильная техника, 1956, № 4, 47—51

Изучена холодоустойчивость виноградных вин и эффективность применения различных термоизоляционных материалов (ТМ). Лучшими ТМ для утепления ящиков с винами являются мипора, отходы хлопка (хлопковый пух) и рогозит. Солома, древесная стружка и лигнолитиз между двумя слоями крафтбумаги равноценны войлоку. Г. Новоселова

62435. **Выходы продукции в виноделии. Бенвеньен** (Les rendements en vinification. Benvegnin L. Publ. Stat. féder. essais agric., Lausanne, 1955, № 490, 10 p.), Repr.-Rev. romande agric. vitic. arboric., 1955, 11, № 12, 91—93 (франц.)

Выход мезги из винограда зависит от сорта, степени созревания и т. д., но в среднем для белых сортов (Шасла) на 100 *кг* винограда — 92,5 *л*, для красных — 89 *л* для пропущенных через эгракуар и 92 *л* без эгракуара. Выход сусла из 100 *кг* винограда для белых сортов — 80 *л* (+ 12 *кг* выжимок), для красных — 75 *л* (после брожения и прессования). При брожении белых сусел и последующем 6-месячном хранении в деревянной таре (I вар.) потери и отходы составляют 6,5%, для белых сусел, сбродивших и хранившихся 6 месяцев в стеклянных емкостях (II вар.), — 5,3%, для красных вин хранения в течение 8 месяцев в деревянной таре (III вар) — 6%. Потери: 0,5% при осветлении вин и 0,5% при переливках и розливе в бутылки — 100 *л* сусла из под пресса дают фильтрованного вина по I вар. 93 *л*, по II вар. 94,2 *л*, по III вар. 93.5 *л*. Выход фильтрованного вина на 100 *кг* винограда по I вар. 74,4 *л*, по II вар 75,4 *л*, по III вар 70,1 *л*. И. Скурихин

62436. **Определение сернистого и серного ангидридов в органических жидкостях. Применение к исследованию вин, виноградных соков и растворов кристаллического сахара. Дейбнер, Бенар** (Dosage de l'anhydride sulfureux total et de l'ion sulfurique dans les liquides organiques. Application aux vins, aux jus de raisin et aux solutions de sucre cristallisé. Deibner Léonce, Benard Pierre), Inds aliment. et. agric., 1955, 72, № 9—10, 565—573 (франц.)

Описан метод определения содержания SO_2, принятый на VII Международном конгрессе виноградарей и виноделов вина в Риме в сентябре 1953 года. Определенный объем вина подвергают дистилляции в спец. аппарате с р-ром к-ты в качестве поглотителя. Полученную жидкость смешивают с р-ром J, избыток которого титруют гипосульфитом, определяя свободный SO_2. Р-р нейтрализуют, слегка подкисляют, добавляют KJ до содержания его в р-ре ~1%, подщелачивают р-ром борнокислого натрия и титруют р-ром йода SO_2, освобожденный из комплексных соединений. Приведена схема и описание дистилляционного прибора, изложена техника йодометрич. метода определения SO_2. Метод достаточно точен даже при содержании нескольких *мг* SO_2. Л. Ворошилова

62437. **Полярографический метод определения фурфурола в коньяке. Экстер Я. Э.** Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 4, 21—24

Исследовано содержание фурфурола (I) в коньяке. Полярографирование проводили с ртутным капельным электродом обычным методом. При полярографировании I непосредственно в коньяке получились сложные полярограммы. Хорошие результаты дает полярографирование дистиллата коньяка. Коньяк перегоняют по методике ВТУ № 318, разбавляют водой до содержания 30 об. % спирта и смешивают с равным по объему кол-вом ацетатного буферного р-ра (0,1 н. р-р CH_3COOH и 0,1 н. р-р NaOH в отношении 1 : 1). В электролитич. ячейку наливают 4 *мл* исследуемого р-ра и прибавляют ~0,04 *г* кристаллич. сульфита натрия. Через 5—10 мин. в ячейку наливают ртуть слоем в 3—4 *мм* и снимают полярограмму. Приведены полярограммы пяти образцов коньяка Одесского коньячного з-да и стандартного р-ра I. Приведен пример расчета содержания I. Результаты близки к полученным колориметрич. методом. Г. Новоселова

62438. Определение органических кислот в вине. Сапонджян С. О., Геворкян Х. С., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 8, 10—15

Для определения лимонной к-ты в вине выбрана комбинация методов Кометиани (Anal. chemie, 1931, 86, 359) и Сабурова (Научные записки НИХИ им. Плеханова, 1938, вып. 125) с некоторыми изменениями. Для определения молочной к-ты пробу вина нейтрализуют содой, упаривают, растворяют в горячей воде, добавляют CaO и $CuSO_4$, подкисляют H_2SO_4, окисляют р-ром $KMnO_4$, отгоняют уксусный альдегид, улавливая его р-ром бисульфата Na, избыток которого окисляют р-ром J, разлагают содой альдегидно-бисульфатное соединение и выделившийся бисульфат определяют йодометрически. При хроматографировании органич. к-т вина экстракция их заменена осаждением уксуснокислым свинцом с последующим выделением свободных к-т обработкой H_2S. Для определения винной к-ты модифицирован ацидиметрич. метод.

Г. Новоселова

62439. Автоматизация внутризаводского транспорта ящиков с бутылками минеральной воды. Дюбюиссон (Une récente application de l'automation. La manutention des casiers dans un embouteillage d'eau minérale. Dubuisson Ch.), A. C. E. C. rev., 1956, № 3, 21—43 (франц.)

62440 П. Способ производства пищевых дрожжей и мелассы сахарных заводов (Procédé de fabrication de levures alimentaires à partir de mélasses de sucrerie) [Duriez et Cie]. Франц. пат. 1093138, 2.05.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 5, 991 (франц.)]

К мелассе добавляют минер. N, фосфорную и серную к-ты до pH~5,0, снизу отбирают часть содержимого бродильного чана, гасят в нем пену, центрифугируют для отделения дрожжевого молока; возвращают часть дрожжевого молока в чан, для поддержания желаемой производительности чана; часть тепла, отдаваемого охлаждающимся центрифугатом, используют для поддержания т-ры, нужной для размножения дрожжей.

Е. Плевако

62441 П. Устройство для предотвращения пенообразования при перегонке спиртовых бражек. Карл (Vorrichtung zum Verhüten der Schaumbildung beim Destillieren alkoholhaltiger Maischen. Carl Jacob) Пат. ФРГ 945383, 5.07.56

В целях предотвращения пенообразования при перегонке спиртовых бражек, придают поднимающимся в аппарате парам тангенциальное движение с помощью устройства цилиндрич. формы, устанавливаемого в аппарате по пути движения паров. Устройство представляет собой трубу, к внутренним стенкам которой плотно прикреплено своим расширенным краем воронкообразное приспособление, обращенное суженным своим концом в перегонный куб (навстречу поднимающимся парам). Приспособление снабжено отверстием с изогнутым мундштуком, расположенным несколько ниже уровня его верхнего расширенного края. Поднимающиеся из куба пары могут пройти в пространство, расположенное над устройством, только через отверстие (с мундштуком) воронкообразного приспособления, приобретая при этом вихревое движение, которое препятствует дальнейшему пенообразованию и способствует гашению образовавшейся пены. Образуемый в приспособлении конденсат свободно стекает в куб. Устройство съемное и может быть легко перенесено с одного аппарата на другой.

Г. Ошмян

62442 П. Получение высших спиртов методом фракционированной перегонки. Мендоса-Флорес, Флорес (Destilacion fraccionada para obtener los alcoholes superiores. Mendoza Flores Santos, Flores Graciela Lozano). Мексик. пат. 55024, 3.01.55

Патентуется способ выделения высших спиртов из отходов некристаллизующейся патоки путем обработки ее рассолом, содержащим 23,1—50% соли до азеотропной перегонки, и последующей ректификации полученных высших спиртов.

Г. Ошмян

62443 П. Способ переработки барды мелассы. Хибш, Штейнметцер (Varfahren zur Verarbeitung von Melasseschlempe. Hiebsch Rudolf, Steinmetzer Walter) [VEB Gärungschemie Dessau]. Пат. ФРГ 942928, 9.05.56

Перевод фосфорита в растворимую форму проводят в две стадии: 1) вместо щел. соединений применяют содержащую соли K и Na барду мелассы, из которой при ~600°, в спец. печи отгоняют аммиак и амины; 2) при 900—1100° удаляют выделившиеся из аминов синильную к-ту и сульфатаммоний с образованием в спекаемой форме растворимого фосфата, содержащего калий. Пример. 4 ч. густой барды мелассы, плотностью 42° Bé, смешивают с 1 ч. апатита, 0,3 ч. MgO и 0,1 ч. песка и нагревают в печи при 600° в течение 4 час. без доступа воздуха. Полученный продукт, содержащий 38% K_2O, 22% общего P_2O_5, из которого 6% цитратнорастворимого P_2O_5, спекают при 900°. Получают термофосфат, содержащий 21% K_2O и 18% цитратнорастворимого P_2O_5.

Г. Таращанский

62444 П. Консервирование саке. Симода, Накамура (清酒の防腐法・下田忠次郎，中村精造) [山邑酒株式會社, Ямамура сюдзо кабусики кайся] Япон. пат. 1838, 19.03.55

Патентуется способ использования β-нитропропионовой к-ты (I) или ее солей в процессе приготовления саке или в обработке уже готового напитка. Пример: В процессе произ-ва в саке вводят I или ее соли в кол-ве 1/50 000—1/100 000, что полностью, ограничивает развитие *Bicillus saprogenes sake*, вызывающих снижение качества саке. Добавление к готовому саке I, ее солей в кол-ве 1/200 000 обеспечивает хранение без снижения качества.

В. Гужавин

62445 П. Прибор для определения объема газа, растворенного в жидкости (пиве). Боккелман, Ханфт (Testing device for determining volume of gas in liquid. Bockelmann John B., Hanft Charles) [The F. & M. Schaefer Brewing Co.]. Пат. США 2736190, 28.02.56

Прибор представляет собой медный или из нержавеющей стали цилиндр с закрытым верхом и прикрепленным к нему болтами чашеобразным днищем из того же материала. Между цилиндром и днищем флянцами зажата гибкая непроницаемая мембрана из натурального или синтетич. каучука, разделяющая прибор на две камеры с определенным отношением их объемов. С верхней, основной камерой сообщаются манометр и термометр (биметаллический); кроме того, она имеет запирающиеся впускное (внизу) и выпускное (вверху) отверстия. Мембрана, во время заполнения верхней камеры испытываемой жидкостью, поддерживается снизу плоской пластинкой, составляющей одно целое с прижимающим пластину стержнем, выходящим наружу за пределы цилиндра; нижняя поверхность пластины закруглена таким образом, чтобы она плотно прилегала к соответствующей ей части внутренней поверхности днища. Стержень пластины вне цилиндра проходит через втулку, снабженную приспособлением, удерживающим его в верхнем положении в соприкосновении (через поддерживающую пластину) с мембраной и дающим ему возможность свободно падать по заполнении верхней камеры жидкостью. Снаружи прибор покрыт каучуковой пленкой для амортизации ударов в случае падения. После заполнения верхней камеры жидкостью по достижении ею постоянной т-ры,

при закрытых впускном и выпускном отверстиях, мембрана освобождается от поддержки ее стержнем с пластиной, растягивается и плотно прилегает к внутренней поверхности дополнительной нижней камеры, прижимая к ней также и поддерживавшую ее пластинку. После этого отмечают т-ру и давление в приборе и по соответствующим таблицам определяют объем газа и его процентное содержание в жидкости. Прибор предназначается главным образом для определения содержания CO_2 в пиве. Приводится схематич. чертеж прибора. С. Светов

62446 П. Сухой заменитель уксуса (Dry imitation vinegar) [Diamond State Food Products]. Англ. пат. 732837, 29.06.55

Сухой концентрат, при растворении дающий заменитель уксуса, приготовляют, смешивая сахарную пудру с яблочной к-той, лед. CH_3COOH и натуральной фруктовой эссенцией. Фруктовая эссенция получается отгонкой ароматич в-в из сока яблок, цитрусовых, земляники или других плодов и имеет конц-ию в 350 раз превосходящую первоначальную. Сахарная пудра представляет собой смесь лактозы, сахарозы, сухой кукурузной патоки. К концентрату может быть добавлен жженый сахар, лимонная к-та или пряности. При смешении с сухим луковым или томатным порошком, соей или горчицей получается сухой концентрат соответствующего соуса. Продукт может выпускаться в виде таблеток. Т. Сабурова

См. **также**: Спирт: новый принцип ректификации 62184. Ацетоно-бутиловое брожение 20135Бх. Вино: содержание спирта в вине 20715Бх. Минеральные воды: содержание бром-ионов 60869

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*
А. Л. Прогорович

62447. Обзор достижений в технологии пищевой промышленности. Станич (Pregled napredaka u prehranbenoj tehnologiji. Stanić Srećko), Kemija u industrji, 1956, 5, № 10, 264—267 (сербо-хорв.)

Обзор. Библ. 56 назв. З. Л.

62448. Обучение интендантов продовольственного снабжения армии в связи с достижениями пищевой промышленности. Хартман (Quartermaster subsistence training keeps pace with food industry advances. Hartman Roland F.), Food Technol., 1956, **10**, № 11, 509—511 (англ.)

Изложена программа обучения интендантов по продовольственному снабжению армии, рассчитанная на 833 академич. часа в течение 24 недель. Курс делится на 14 разделов, включающих изучение продуктов растительного и животного происхождения, составление войсковых рационов, научные основы технологии произ-ва пищевых продуктов, упаковки, перевозки, закупки, хранения продовольственных запасов и техники снабжения войск продовольствием. Т. Сабурова

62449. Обоснование исследовательских работ по пищевым рационам, проводимых Министерством обороны США. Питерман (Motivations for Department of defense research on rations. Peterman J. D.), Food Technol., 1956, **10**, № 11, 512—514 (англ.)

Отмечается роль исследований в области атермич. консервирования с помощью лучевой стерилизации. Приводятся соображения о значении пищевых рационов с учетом будущих потребностей в условиях атомной войны в связи с маневренностью войск, скоростью их передвижения и координацией элементов обороны и высказывается мнение о необходимых направлениях дальнейших работ. В. Грживо

62450. Питание личного состава военно-воздушных сил. Финкельштейн (Nutritional aspects of air force feeding. Finkelstein Beatrice), Food Technol., 1956, **10**, № 11, 520—522 (англ.)

Рассматриваются особенности снабжения воздушного флота пищевым довольствием. Требуется: высокая питательность продуктов, содержащих все необходимые пищевые в-ва в требуемом кол-ве; отсутствие несъедобных компонентов; индивидуальная упаковка каждого рациона в удобную тару, быстрота и простота способа приготовления. Т. Сабурова

62451. Новые виды продуктов для военно-воздушного флота. Тейлор (New foods at altitude. Taylor Albert A.), Food Technol., 1956, **10**, № 11, 526—528 (англ.)

Указывается, что питание летного состава зависит от рода авиации. Рассматриваются особенности питания во время полета. Разработаны новые виды упаковки индивидуальных пакетов. В пакет летчика входят: 4 банки консервов, в ассортименте: мясо, хлеб, фрукты, десерт и дополнительный пакет, содержащий концентрат кофе и чая, сухие сливки, сахар, жевательную резинку, ключ для вскрывания банок с консервами, ложку, салфетку. Индивидуальный пакет для полета в особо сложных условиях содержит жидкие и полужидкие продукты в тюбиках (соки, шоколадное молоко, кофе, жидкое протертое пюре из цыплят или свинины) или сухие таблетки. Авиация дальнего действия снабжается готовыми замороженными блюдами. Т. Сабурова

62452. Применение ионизирующих излучений для повышения стойкости пищевых продуктов при холодильном хранении. Куприянов (Verbesserung der Haltbarkeit von kaltgelagerten Lebensmitteln durch Anwendung ionisierender Strahlen. Kupri-anoff J.), Kältetechnik, 1957, **9**, № 4, 90—94 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрена возможность использования бактерицидного действия ионизирующих излучений для консервирования пищевых продуктов в натуральном виде. Наиболее перспективна лучевая пастеризация в комбинации с холодильным хранением, не изменяющая органолептич. свойств. продукта. Г. Новоселова

62453. Состав замороженных пищевых продуктов. Бергер, Хейн, Тепли, Дерс, Кригер (Nutritional composition of frozen foods. Burger Marie, Hein L. W., Teply L. J., Derse P. H., Krieger C. H.), Quick Frozen Foods, 1957, **19**, № 6, 222, 224—227, 230—232 (англ.)

Описаны результаты исследования 51 вида замороженных пищевых продуктов, изготовленных в США и на Гавайских островах в 1953, 1954 гг., после хранения в среднем в течение 6,8 месяцев при —18°. Потребность человека в фолевой к-те, рибофлавине, тиамине, ниацине, пантотеновой к-те и витамине B_6 можно удовлетворить потреблением замороженных плодов и овощей. Библ. 21 назв. А. Кононов

62454. Новые виды пюреобразных консервов. Кудрова Р. В., Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 3, 8—11

Разработаны рецептуры и технология произ-ва супов пюре (мясного, щавелевого с мясом и рыбного) и сладких консервов (шоколадного и шоколадно-фруктового соусов и фруктово-молочного крема). Указанные пюреобразные консервы обладают высокой пищевой ценностью и хорошими вкусовыми качествами и пригодны для питания больных через резиновую трубку. Г. Новоселова

62455. Ферменты в кулинарии. Одинцов А. И., Вопр. питания, 1957, **16**, № 2, 73—76 (рез. англ.)

Испытано размягчающее действие препарата «танд-

рин», содержащего NaCl и незначительные кол-ва папаина и глюкозы. «Тандрин», добавленный при варке мяса и гороха в кол-ве 1 *г*/100 *г*, делает жесткие части говяжьей туши равноценными мясу 1-го сорта и значительно сокращает длительность тепловой обработки мяса и гороха. Необходимо изыскание источников получения ферментов, сходных с папаином. Для размягчения растительного сырья возможно применение амилолитич. и пектолитич. ферментов. Г. Новоселова

62456. **Использование гидролизатов сои для повышения пищевой ценности и вкусовых качеств концентратов. Волков Е. Н., Степчков К. А., Пятигорская Т. И.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 3, 5—8

Уточнен режим гидролиза соевого жмыха HCl, разработан способ произ-ва соево-белкового обогатителя на основе соевого гидролизата и соевой муки (в лабор. и производственных условиях) и рецептуры пищевых концентратов первых и вторых блюд с добавлением соево-белкового обогатителя, улучшающего их вкусовые качества и пищевую ценность за счет продуктов гидролиза белков и биологически полноценного белка сои. Г. Новоселова

62457. **Оценка микробиологических стандартов на пищевые продукты. Дак** (Evaluation of microbiological standards for foods. Dack G. M.), Food Technol., 1956, **10**, № 11, 507—509 (англ.)

Обсуждается значение микробиологич. стандартов, лимитирующих общую обсемененность пищевых продуктов и присутствие вредных микроорганизмов (*Cl. botulinum*, *Cl. perfringens*, *Salmonella* и др.). Подчеркивается особое значение таких стандартов для замороженных продуктов, не подвергающихся термич. обработке. Указано, что замораживание и холодильное хранение меняет качеств. и колич. состав микрофлоры. Т. Сабурова

62458. **Об определении сорбиновой кислоты и ее солей. Димайр, Францен, Зиглиц** (Zur Bestimmung der Sorbinsäure und ihrer Salze. Diemair W., Franzen K., Sieglitz A.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 6, 180—181 (нем.)

Сорбиновую к-ту в чистых р-рах определяют спектрофотометрически. В случае биологич. р-ров рекомендуется использовать цветную р-цию; испытуемый р-р многократно взбалтывают с эфиром, эфир отгоняют, остаток высушивают в эксикаторе и растворяют в 5 *мл* уксусного ангидрида. 1 *мл* этого р-ра смешивают в стаканчике с 30 *мг* метилмеркаптобензтиазол-*n*-этилтолуолсульфоната и 50 *мг* обезвоженного Na-ацетата и нагревают при постоянном помешивании в масляной бане 15 мин. при 135°. К полученной смеси добавляют 10 *мл* CH_3OH и после охлаждения спектрофотометрируют. Наиболее точные данные светопоглощения получают при 652 *мμ* и толщине испытуемого слоя 0,25 *см*. Способ дает возможность определять 0,1—1,2 *мг* сорбиновой к-ты. В. Гурни

62459. **Обнаружение свободных радикалов в компонентах облученных пищевых продуктов методом электронного парамагнитного резонанса. О'Мира, Шоу** (Detection of free radicals in irradiated food constituents by electron paramagnetic resonance. O'Meara John P., Shaw Thomas M.), Food Technol., 1957, **11**, № 2, 132—136 (англ.)

Разработан метод обнаружения свободных радикалов (СР), встречающихся в продуктах, облученных стерилизующими дозами ионизирующих излучений и обусловливающих нежелательные изменения свойств этих продуктов (посторонний запах и привкус, изменение цвета, разрушение витаминов). СР содержат по крайней мере один непарный электрон (НЭ) на радикал, НЭ обладают уникальными магнитными свойствами. Метод электронного парамагнитного резонанса основан на резонансном поглощении электромагнитной энергии, когда в-во, содержащее НЭ, одновременно подвергнуто действию радиочастотного поля и сильнополяризующего магнитного поля, при перпендикулярном расположении последнего по отношению к первому. Описана техника исследования продуктов с применением микроволнового электронного парамагнитного резонансного спектрометра. Установлено, что стабильность СР сильно зависит от влажности продукта и в очень сухом в-ве СР стабильны при ~20° в течение неограниченного времени. Г. Новоселова

62460. **Хроматографические методы обнаружения фальсификации пищевых продуктов. Боттини** (L'analisi cromatografica al servizio della repressione delle frodi e delle sofisticazioni nella preparazione e nel commercio dei prodotti alimentari. Bottini Ettore), Chimica e industria, 1957, **39**, № 2, 93—95 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассмотрена возможность применения хроматографии для обнаружения фальсификации продуктов. Особое внимание обращено на определение аминокислот и глицеридов летучих к-т. Г. Н.

62461. **Борьба с плесенью в пищевой промышленности. Браунер** (Boj proti plísním v prumyslu potravin. Brauner Bohuslav), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 2, 98—101 (чешск.)

Подробно описаны методы борьбы с плесневением стен, потолков и цоколей на предприятиях и складах пищевой пром-сти. Рекомендуются: 1) побелка известью, 2) дезинфекция, 3) облицовка плиткой, 4) покрытие пленкой «униколора». Приведен метод применения этой пленки. Е. Шнайдер

62462. **Определение влажности зерна. Сообщение II. Измельчение пробы. Шефер, Зейбель** (Problematik und Durchführung der Feuchtigkeitsbestimmung bei Getreide. II. Mitt.: Schrotung Schäfer W., Seibel W.), Mühle, 1957, **94**, № 15, 183—185; № 16, 202—203 (нем.)

Исследованы потери влаги при измельчении проб ржи и пшеницы на двух различных приборах: Aqua-Part-Schroter (A) и Elektro-Aladin-Schroter (E). После предварительного увлажнения пшеницы до 19,7—24,1% и перемола на приборе A в течение ~1 мин. измельченное зерно с влажностью >20% нагрелось до 35—40° и потеряло ≤1,3% влаги. Опыты с измельчением ржи, увлажненной до 19,3—21,5%, дали в этих условиях потерю влаги ≤1,4%. На приборе E не получено четких результатов.

Сообщение I см. РЖХим, 1957, 53254. А. Емельянов

62463. **Изучение степени повреждения прорастанием зерна и муки. Жофруа** (Etude de l'avarie par germination dans les grains et les farines. Geoffroy R.), Bull. Ecole franç. meunerie, 1956, № 156, 267—273 (франц.)

Приводятся данные сравнительного испытания образцов проросшего зерна и муки из него подсчетом процента проросших зерен, определением кол-ва мальтозы, измерением вязкости крахмального геля и йодной пробой (РЖХим, 1957, 53255). Подробно обсуждены условия проведения последней. А. Емельянов

62464. **Рис. Ков** (Le riz. Cauwe Y.), Bull. Assoc. anciens étudiants brasserie Univ. Louvain, 1957, **53**, № 1, 27—42 (франц.)

Излагаются вопросы: экономич. значение культуры риса (со статистич. данными мирового произ-ва), культура риса, технология приготовления рисовой крупы, торговля рисом, применение его в пивоварении. А. Емельянов

62465. **Смеси муки для производства макарон. Ренский** (Mieszanki mąki do produkcji makaronu.

R e ń s k i A.), Gospod. zbożowa, 1957, **8**, № 1, 28—29 (польск.)

Недостаток муки из твердой пшеницы может быть восполнен примесью муки из мягкой пшеницы в соотношении 1 : 0,25. При получении смеси необходимо производить фаринографич. исследования. З. Фабинский

62466. Грибная амилаза в хлебопечении. Х е р ч б е р г (Fungal amylase in the bakery. H i r c h b e r g L. M.), Food, 1957, **26**, № 307, 130—132 (англ.)

Препараты грибной амилазы (из *Aspergillus oryzae*), выпускаемые в США, представляют собою порошок или таблетки желтого или серого цвета, сладкого вкуса, растворимые в воде, которые рекомендуется добавлять в кол-ве 4—6 *г* (2—3 таблетки) на каждые 45,4 *кг* муки. Исследованием установлено, что α-амилаза препарата представляет комплекс этого фермента с амилоглюкозидазой. α-Амилаза за 20—24 часа превращает крахмал в декстрин и мальтозу, амилоглюкозидаза превращает декстрин и мальтозу в глюкозу. Наряду с этими ферментами в препаратах грибной амилазы содержатся протеолитич. ферменты. Для оценки активности препаратов производится испытание на способность к декстринизации и на глюкозидазу. В первом случае за 100 принимают способность препарата полностью превратить в течение 30 мин. при 30° 100 *мг* крахмала в декстрин. Активность по глюкозидазе оценивается по проценту уменьшения мальтозы в р-ре под действием препарата при 30°. А. Емельянов

62467. Экспресс-лаборатории на хлебозаводах. 1.2. С а т о (パン工場の簡易實驗室 . 佐藤美惺), 製菓製パン, Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1956, **22**, № 7, 116—117; № 10, 40—42 (японск.)

62468. Сахаро-паточный сироп. В и л ь я м с (Sucrose syrups and sucrose /glucose mixtures. W i l l i a m s C. T r e v o r), Confect. Manufact., 1957, **2**, № 7, 277—278 (англ.)

Рекомендуется кондитерским ф-кам пользоваться в качестве сырья сиропом стандартного качества, составленным из р-ра сахара (35,9° Bé) и крахмальной патоки (43° Bé, редуцирующих в-в 44,5°). Сироп содержит сухие в-ва сахара и патоки в отношении 4 : 1. Он стоек при хранении и удобен для использования в цехах. Рекомендуются следующие нормы для показателей качества сиропа: цветность≤6°; pH 6,0±1,0%; сухих в-в 70,5% ± 0,5%; патоки (43° Bé) 14,6% ± ± 2,0%; инвертного сахара ≤4,0%, SO_2 95 γ ± 25 γ. В. Реутов

62469. Пшеничная мука как сырье для производства сладостей. 6. 7. 8. В а т а н а б э (製菓原料としての小麥粉 . 6, 7, 8. 渡邊長男), 製菓製パン, Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1956, **22**, № 11, 45—46; № 12, 42—43, 1957, **23**, № 1, 82—83 (японск.)

Части 1—5 см. РЖХим, 1957, 29006

62470. Автоматический непрерывный способ производства слоеного теста. Ф р о б е н (The automatic and continuous production of puff paste. F r o b e e n H e i n z), Baker's Digest, 1957, **31**, № 1, 58—61, 79 (англ.)

Описан автомат для приготовления слоеного теста. Бесформенные куски теста загружают в два отдельных бункера тестовыжимной машины с рифлеными валками, а жир в бункер выжимной машины с гладкими валками. Лента теста, выходящая из первой тестовыжимной машины, транспортируется к следующей выжимной машине, где слой жира определенной толщины выпрессовывается и укладывается на поверхность ленты. Двухслойная лента продвигается к третьей тестовыжимной машине, где образуется вторая тестовая лента, которая укладывается на поверхность жира. Трехслойная лента прокатывается через первые три пары валков, после чего лента с помощью механизма складывается в несколько рядов и пропускается через вторые три пары валков. Затем лента вновь складывается в поперечном направлении и пропускается через последние три пары валков. Для предупреждения прилипания теста в процессе прокатки валки хромируют и изготовляют пустотелыми (в полости их циркулирует холодная вода). Кроме того, в процессе прокатки лента обдувается струей охлажд. сжатого воздуха. Машину успешно эксплуатируют в течение нескольких лет на крупной ф-ке в Швеции. Производительность ее 726 *кг/час*. Л. Токарев

62471. Механизированная поточная линия по выработке пряников. Ш у р у п о в П. М., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 3, 24—26

Описана поточная линия и отдельные ее узлы. Предложенный печной конвейер не имеет большого холостого хода, что сокращает длину печных агрегатов и необходимую производственную площадь, но имеет бóльшую полезную площадь по сравнению с люлечно-подиковыми печами, конструкция его упрощает загрузку полуфабрикатов и выгрузку готовых изделий. При эксплуатации линии на хлебозаводе им. Микояна (без узлов подачи теста, очистки и смазки) производительность печи увеличилась с 10 до 17 *т* в сутки. Г. Новоселова

62472. Об устойчивости пряностей при выпечке мучных кондитерских изделий. Р о ч (Untersuchungen über die Backbeständigkeit von Gewürzen. R o t s c h A.), Bäcker und Konditor, 1957, **11**, № 3, 7—9 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 10454

62473. О содержании муки в кокосовом печенье. Ш м и д т (Über den Mehlgehalt bei Kokosmakronen. S c h m i d t F.), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, **10**, № 2, 42—44 (нем.)

При произ-ве кокосового печенья в качестве связующего средства и для увеличения хрупкости изделий допускается применение пшеничной муки≤3%. Рецептура: белка 277,0 *г*, тертой мякоти кокосового ореха 400,0 *г*, сахара 500,0 *г*, ванильного сахара 16,4 *г*, муки 36,9 *г*. Л. Лисагор

62474. О введении красителей в шоколадную глазурь для пряников и печенья. Б е н к (Gefärbte Kakaoglasur bei lebkuchenartigem Kleingebäck? B e n k E.), Gordian, 1956, **55**, № 1328, 39—40 (нем.)

Замена какао в жировой или сахарной глазури искусств. красителями, имитирующими присутствие натуральных какаопродуктов, напр. «шоколадной краской», недопустима, т. к. является фальсификацией. В. Реутов

62475. Изделия с грецкими орехами. Х а р к и н (Walnut goods. H a r k i n W m.), Australas. Baker and Millers' J., 1956, **59**, № 12, 81, 83—84 (англ.)

Приведены рецептуры и технология произ-ва мучных изделий в виде медово-ореховых кексов и хлебцев. Рецептура орехового кекса: маргарина 0,45 *кг*, сахарной пудры 0,45 *кг*, цельных яиц 0,57 *кг*, муки 0,75 *кг*, пекарного порошка 30 *г*, дробленых грецких орехов 0,48 *кг*. Маргарин взбивают с сахаром, добавляют яйца, а затем муку, предварительно смешанную с пекарным порошком. Тесто выпекают при т-ре 180°. Поверхность кексов покрывают глазурью, полученной при взбивании 3,2 *кг* помады, 1,6 *кг* сахарной пудры, 0,4 *кг* кремолина, 370 *мл* воды и ванильной эссенции по желанию. Смесь взбивают в течение 20 мин. В. Данилевская

62476. Хроматографическое изучение кинетики карамелизации. Р а м а я, А г а р в а л, А г а р в а л (Chromatographic studies on the kinetics of the production of caramel. R a m a i a h N. A., A g a r w a l S. K. D., A g a r w a l J. K. P.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, **A45**, 97—104 (англ.)

При помощи хроматографии на бумаге изучен процесс карамелизации глюкозы. Предполагается, что

нагревание глюкозы и других сахаров в р-ре щелочи ведет к образованию равновесной смеси низкомолекулярных соединений, которые, конденсируясь, образуют промежуточное соединение очень высокого мол. веса. Это соединение распадается на в-ва, смесь которых является продуктом карамелизации. Г. Новоселова

62477. **О стойкости карамели. Фиркс** (Gibt es unendlich haltbare Karamellen? Fircks A. v.), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, **10**, № 4, 122—125 (нем.)

Рассмотрен ряд факторов, влияющих на стойкость карамели: качество сырья, технологич. режим произ-ва (т-ра варки, давление пара, разрежение, кол-во добавляемой воды), способ обработки готовой карамели, завертка, упаковка. Стойкость карамели в хранении снижается с увеличением зольности сахара, глюкозного эквивалента и кислотности патоки, т-ры варки, кол-ва образовавшегося инвертного сахара и продуктов карамелизации, влажности карамели. В. Никифорова

62478. **Производство карамели «ячменный сахар» и «фруктовые дольки». Лион** (The manufacture of assorted barley sugar cuts and fruit cuts. Leon Simon I.), Food, 1957, **26**, № 305, 48—50 (англ.)

Приводятся рецептуры и способы произ-ва ячменного сахара с различным ароматом (лимонным, липовым, коричным, гвоздичным, мятным) и долек (лимонных, апельсинных, липовых, малиновых). Рецептура лимонно-ячменного сахара: сахара 18 *кг*, воды 8,5 *л*, винного камня 3 чайные ложки, натурального лимонного сока 31 *г*, лимонной к-ты 77 *г*. Растворяют в воде сахар и винный камень, уваривают до т-ры 170°, выливают массу на холодную, смазанную маслом плиту и перемешивают с к-той и другими добавками. Отдельные порции (~0,45 *кг*) вытягивают вручную до белого цвета, растягивают в виде узких лент и пропускают через режущую машину. В. Никифорова

62479. **Прозрачная карамель. Вильямс** (Clear mints. Williams C. Trevor), Confect. Manufact., 1957, **2**, № 9, 363—365 (англ.)

Включение пузырьков воздуха в карамельную массу является недостатком варки массы под вакуумом. При варке в открытом котле этот недостаток устраняется, но для получения светлой карамельной массы требуется обогрев варочного котла производить равномерно по всей поверхности при помощи спец. печей из огнеупорной глины. Для получения стойкой при хранении прозрачной карамели необходимо сократить длительность варки массы до минимума, применять патоку с глюкозным эквивалентом ⩽36—38 и белый сахарный песок с миним. зольностью ⩽0,02% и содержанием Fe ⩽ 3γ/*г*, производить уваривание карамельной массы до миним. влажности. Для гашения пены в случае присутствия в массе значительного кол-ва белков и декстринов рекомендуется применение октилового спирта и производных сорбита. В. Никифорова

62480. **Причины плесневения бобов какао. Рено** (Note sur quelques facteurs modifiant la sensibilité aux moisissures des fèves de cacao marchand. Renaud R.), Bull. Centre rech. agron. Bingerville, 1955, № 11, 71—93 (франц.)

В результате многолетнего изучения процесса ферментации бобов какао в производственных условиях и лабор. обстановке установлено, что склонность к плесневению зависит в первую очередь от ботанич. особенностей бобов и коррелирует с кол-вом остатков плодовой мякоти на поверхности бобов, с поврежденностью оболочки, с рыхлостью ядра, с интенсивностью окраски семядолей после ферментации (Ф), с близостью к стенкам в процессе Ф, с длительностью Ф и хранения после нее. Мойка бобов, пораженных плесенью, не улучшает их качества. Рекомендуется сократить продолжительность Ф (до ⩽3—4 суток) и сушки после нее. Приведен режим солнечной и искусств. сушки бобов. В. Гурин

62481. **Какао-прессы и их регулировка. Кох** (Über Kakaopressen und ihre Kalibrierung. Koch J.), Gordian, 1957, **56**, № 1349, 29—30 (нем.)

Даны рекомендации по регулировке какао-прессов для получения порошка какао со стандартным содержанием масла. М. Антокольская

62482. **Изготовление корпусов конфет. Лион** (Nine new formulas. Big plants can make «home made» type centers. Leon Simon I.), Candy Ind., 1957, **108**, № 3, 7, 17 (англ.)

Приведены рецептуры и способы изготовления сбивных конфетных корпусов с применением цитрусового пектина. Напр. для изготовления ромово-кофейного корпуса берут: сахара 18,14 *кг*; воды 7,6 *л*; порошка пектина (медленной садки) 70,9 *г*; винного камня 2 чайные ложки; инвертазы 14,2 *г*; ромовой эссенции 14,2 *г*; кофейного экстракта 42,5 *г*; маршмеллоу (сбитого) 0,8 *кг*; патоки 0,8 *кг*. Пектин, смешанный с 2,3 *кг* сахара, растворяют в 3,8 *л* воды. Добавляют сахар, воду, винный камень и доводят т-ру смеси до 119°. Охлаждают до 37,8°, добавляют ром, кофе, инвертазу, маршмеллоу и смесь сбивают в машине в течение 15 мин. Раскатывают в пласты, режут, охлаждают и глазируют шоколадом. В. Реутов

62483. **Об экономической эффективности производства конфет на карамельной основе. Вайнштейн Л. Б., Артеменко В. П.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 1, 33—36

Рассмотрена эффективность способа произ-ва новой разновидности конфет (Украинский н.-и. ин-т пищевой пром-сти) с использованием карамельной массы в качестве одного из основных полуфабрикатов, что позволяет формовать корпуса конфет на карамельном оборудовании. Внедрение нового способа произ-ва конфет увеличит мощность конфетных цехов на ~25%, производительность труда на ~18%, расширит ассортимент, уменьшит потери, снизит себестоимость произ-ва конфет примерно на 1,23%. Г. Новоселова

62484. **Разделение ингредиентов в сбивных корпусах конфет вызывает брожение. Лион** (Ingredient separation causes fermentation. Leon Simon I.) Candy Ind., 1957, **108**, № 1, 7, 20 (англ.)

Цитрусовый пектин медленной садки в качестве стабилизатора для сбивных корпусов конфет, отлитых в крахмал, предохраняет изделия от разделения на жидкую, полумягкую и полукристаллич. системы и от брожения (следствия такого разделения). Получаемая конфетная масса более тверда после взбивания, не прилипает и не отпотевает. Корпуса можно при этом готовить на сахаре без патоки. В. Никифорова

62485. **Незавернутые конфеты. Мизера** (Nebalené karamelky. Mizera Stanislav), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 7, 366 (чешск.)

Конфеты «фадж» (Ф) тягучи и режутся ножом, их вырабатывают в виде кусочков и выпускают без обертки. Рецептура Ф: крист. сахара 6,49%, желтого сахара 7,49%, глюкозы влажностью 17% 21,63%, цельного сгущенного молока (с 42% сахара и 25% воды) 14,97%, твердого жира 9,99%, сливочного масла 3,33%, помады 34,94%, соли 0,156%. В котле с мешалкой смешивают все компоненты, кроме масла и помады, 1 *л* воды, нагревают при перемешивании до 118°, после чего нагрев прекращают, добавляют масло и ванилин. Гомогенную массу переводят в смеситель, т-ру массы снижают до 88°, добавляют помаду и перемешивают до получения нежной эмульсии с т-рой 60°. Полученную массу разливают на деревянные доски, покрытые восковкой, после охлаждения разрезают на куски 2 × 2 × 1,5 *см* и укладывают в коробки. Незаверну-

тые Ф не слипаются и сохраняют первоначальный вид после длительного хранения. Ф вырабатывают темного (кофейного) и светлого цвета. В зависимости от этого, массу перед разливом окрашивают жженым сахаром или еще лучше сахаром сырцом. Последний придает продукту лучшие вкусовые свойства. Для получения более нежной и стойкой массы иногда добавляют с твердым жиром некоторое кол-во молока или 0,5% лецитина от веса массы. При произ-ве Ф соблюдение температурного режима обязательно во избежание появления белых пятен. Е. Шнайдер

62486. **Использование клюквы в кондитерском производстве.** Уэрпел (Special cranberry process results in «different» formulas. Woerpel Marvin), Candy Ind., 1956, **24**, № 6, 7, 12 (англ.)

Рецептура и краткое описание произ-ва клюквы, глазированной помадой. Клюкву предварительно пропитывают сахарным сиропом. Т. Сабурова

62487. **О методах определения студнеобразующей способности пектинов.** (Udkasttil rapport fra pektinudvalget) Beretn Akad. tekn. videnskab., 1953, № 22, 71 s. (датск.; рез. англ.)

Изучена воспроизводимость результатов определения студнеобразующей способности (СС) пектина различными методами. Констатируется, что в настоящий момент нет возможности рекомендовать пром-сти какой-либо определенный метод для характеристики СС. Освещен вопрос о номенклатуре пектолитич. ферментов. Вместо терминов «пектин-полигалактуроназа» и «пектин-эстераза» выдвинуты термины: «пектин-α-полигалактуронидаза» и «пектин-метилэстераза».

Л. Сосновский

62488. **Определение удельного веса в кондитерском производстве.** Мансвельт (Spezifisches Gewicht von Süßwaren. Mansvelt J. W.), Rev. internat. chocolat., 1957, **12**, № 3, 88—91 (нем., англ.)

Рекомендуется определять уд. вес полуфабрикатов кондитерского произ-ва следующими способами: текучих в-в — взвешиванием определенного объема исследуемого образца в твердом состоянии а) по разнице веса их в воздухе и в жидкости с известным уд. весом (даны описание и рисунок особого устройства весов), б) методом доведения до взвешенного состояния в жидкости путем изменения ее уд. веса, используют смесь трихлорэтилена и гексана; дана зависимость уд. веса этой смеси (1,4—0,7) от различного соотношения компонентов. Приводятся значения уд. веса некоторых полуфабрикатов и готовых изделий. В. Реутов

62489. **Повышение скоростей в производстве карамели.** Лейтон (Charms: a candy plant profile. Improvisation speeds hard candy production. Leighton Alfred E.), Candy Ind., 1957, **108**, № 1, 5, 9—10, 16, 38 (англ.)

Описывается работа кондитерской ф-ки фирмы Charms, вырабатывающей карамель, крахмальные желейные конфеты и шоколад. Описана схема размещения оборудования и способы произ-ва с применением поточных линий. В. Никифорова

62490. **Кондитерская фабрика вблизи Бирмингама.** Брамптон (Blue bird toffees. Brampton Norman), Food Manufacture, 1957, **32**, № 4, 161—164 (англ.)

Описание ф-ки и процессов произ-ва конфет типа тоффи и карамели, а также глазирования шоколадом и формования шоколада. В. Реутов

62491. **Об увеличении переработки томатов на действующих консервных заводах.** Гилельс Г. Г., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 1, 14—17

Для повышения пропускной способности томатных цехов и обеспечения поточности произ-ва предлагается консервирование излишков томатов в неконцентрированном виде. Г. Н.

62492. **К вопросу об увеличении содержания сухих веществ в томатах.** Вишневский С. И., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 3, 23—25

Приведены данные, характеризующие содержание сухих в-в в плодах томатов лучших скороспелых сортов за 1953—1955 г. Новые сорта по содержанию сухих в-в на 0,2—0,8% превосходили районированный сорт Маяк, отличающийся высоким содержанием сухих в-в. Необходимо шире внедрять в сырьевые зоны консервных з-дов лучшие скороспелые сорта: Колхозный, Штамбовый 5, Ранний Кавказский, Колхозный, Ахтубинский. Г. Новоселова

62493. **Изменения качественных показателей в обмолоченном зеленом горошке при хранении и транспортировке.** Федорович Г. А., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 3, 16—19

При 24—30° биохим. процессы в зерне зеленого горошка (ЗГ) протекают очень быстро. Длительность хранения не должна быть $>$2—4 час. Охлаждение ЗГ снижает потери сахаров и задерживает порчу. Консервы из ЗГ, охлажденного до 7—10° и хранившегося на сырьевой площадке в течение 6—8 час. имели хорошее качество. Консервы из ЗГ, хранившегося при —2°, имели неприятный привкус. Рационально транспортировать ЗГ в цистернах с водой и льдом, что не отражается на качестве консервов. Г. Новоселова

62494. **Состав китайских мандаринов и апельсинов.** Чжу Лянь-чжэнь, Шэнь Чжи-пин. (中國主要柑桔品種的營養成分 朱蓮珍，沈治平)，營養學報, Инъян сюэбао, Acta nutrementa sinica, 1957, 2, № 1, 61—69 (кит.; рез. англ.)

Изучен состав 23 китайских сортов апельсинов (А) и мандаринов (М). А содержат большее кол-во аскорбиновой к-ты (I), чем М. Общее содержание I в А составляет 48,8—72,4 *мг*%, а ее восстановленной формы 46,6—62,3 *мг*%, тогда как М содержат 19,5—50,7 *мг*% и 14,3—48,7 *мг*% соответственно. Плоды из различных географич. районов различаются по содержанию I, сахара, лимонной к-ты и Са. При хранении в течение 2—3 зимних месяцев плоды теряли 0—40% исходного содержания I. Г. Новоселова

62495. **Изучение хранения вишни.** Монцини, Корра (Contributi sperimentali alla conservazione delle ciliege. Monzini Andrea, Corrà Franco), Ann. sperim. agrar., 1956, **10**, № 6, 1871—1879 (итал.; рез. англ.)

Установлена возможность удлинения срока хранения вишни при 1° введением в атмосферу 10% CO_2. Необходимо охлаждать вишни возможно быстрее после сбора. Н. Г.

62496. **К вопросу об изучении сохранности свежих плодов сливы «пожегаче».** Паунович, Гркович (Prilog proučavanju trajašnosti svežih plodova šljive požegače. Paunović Staniša A., Grković Ljubica), Arhiv. poljopr. nauke, 1956, **9**, № 24, 81—89 (сербо-хорв.)

Зеленые, средне-зрелые и зрелые сливы хранили при —19° в течение 12 суток и при —1° в течение 28 суток. Первый вариант не дал хороших результатов, независимо от степени зрелости плодов. По второму варианту лучше сохранялись средне-зрелые сливы, сохранившие цвет, запах и вкус свежих плодов. В плодах этой группы после хранения в течение 28 суток при —1° кол-во растворимых в-в увеличилось на 3%, а содержание сахара на 1,79%. З. Лебедева

62497. **Технология сушки плодов и овощей в Болгарской Народной Республике.** Метлицкий Л. В., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 3, 20—22

В НРБ яблоки сушат в течение нескольких месяцев после сбора. До переработки они хорошо сохраняются в хранилищах искусств. охлаждения, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией. Плоды с диам.

$<$40 *мм* не сушат. Перед сушкой яблоки калибруют при одновременной промывке в барабанных машинах, моют в 1%-ном р-ре HCl в течение 15—20 мин. и вновь в воде. Удаляют семенное гнездо, режут на кружки толщиною 6—8 *мм*, обрабатывают 1,5%-ным р-ром H_2SO_3, для предотвращения потемнения при сушке и последующем хранении (стандарт допускает наличие в сушёных плодах до 0,1% SO_2). Яблоки сушат в сушилках, преимущественно типа «Шильде», реже «Империал», а на селе в шкафных сушилках, при т-ре воздуха 100—110°, а после удаления 30—40% воды при 65—70°. Процесс сушки длится ~1 часа. Влажность готового продукта 18—20%. Описана технология сушки груш, абрикосов, винограда, моркови, капусты, томатов, лука, зеленого перца, картофеля. Г. Новоселова

62498. **Банановый порошок. Б е н к** (Über die Zusammensetzung von Bananenpulvern. B e n k E.), Zucker-und Süsswaren-Wirtsch., 1957, **10**, № 5, 159—160 (нем.)

Приведены данные сравнительных исследований состава свежих и сушеных бананов. Установлено, что при сушке зрелых бананов в виде хлопьев или порошка — банановой муки сохраняются все пищевые качества исходного продукта, но теряется присущий бананам аромат. Даны примеры возможного использования сушеных банановых хлопьев и порошка и результаты наблюдений за их хранением по сравнению со свежими бананами. Г. Таращанский

62499. **Опыт промышленного использования холода при хранении соленых овощей. С к р о б а н с к и й Г. Г., Р у б и н с к и й Б. Н., Т о к а р е в Н. Ф.,** Науч.зап. Харьковск. ин-та сов. торговли, 1956, вып. 5(7), 145—151

Предложена новая конструкция овощехранилища кагатного типа с искусств. охлаждением. Хранилище состоит из 2 заглубленных в землю нормальных кагатов, между которыми на уровне земли по всей длине устанавливается бурт льда. Стены из кирпича или шлакоблоков изолируются только у ледохранилища. Полы сооружения изолируются шлаком, потолочные перекрытия из камышитовых плит смазываются жидким гудроном и покрываются цементной штукатуркой или делаются из досчатой подшивки с засыпкой опилками и глиняной смазкой. Предполагаемая стоимость хранилища площадью 350—400 $м^2$ составит 80—90 тыс. рублей. В. Гурни

62500. **Консервирование плодов и овощей в Дании в 1955-56 гг.** — (Danmarks grønt-og frugtkonservesindustri 1955—56. —) Konserves, 1956, **14**, № 5, 54—57 (дат.)

62501. **Влияние pH, экспозиции и давления (температуры) на азотистые вещества консервов из томатов и гороха. Д а с к а л о в** (Влиянието на pH, времето и налягането (температурата) върху азотосъдържащите съставки при консерви от домати и грах. Д а с к а л о в П.), Лека промишленост, 1956, 5, № 12, 13—16 (болг.)

Изучено влияние режима стерилизации овощных консервов на белки томатов и гороха. Установлен оптимальный режим стерилизации консервов, имеющих pH$>$4,5 (зеленый горошек, фасоль, перец): т-ра 125—127°, экспозиция$<$15 мин. При увеличении экспозиции до 15 и особенно до 30 мин. происходит выделение NH_3 и H_2S, вызывающее бомбаж. А. Марин

62502. **Изменение окраски томатов при их обработке и консервировании. Б е р т о ц ц и** (Il colore del pomodoro e il suo comportamento al trattamenti di lavorazione e di conservazione. B e r t o z z i U m b e r t o), Ind. conserve, 1957, **32**, № 1, 36—39 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описаны изменения окраски томатов и томатных консервированных продуктов под влиянием различных факторов (т-ры и степени созревания плодов, т-ры их обработки, окисления, упаковки, хранения и др.) и простой способ распознавания этих изменений, состоящий в сравнении окраски фильтратов консервов с окраской фильтрата свежего томатного сока, который имеет светло-желтую окраску в отличие от окраски фильтрата продуктов переработки томатов, которые во многих случаях имеют более темную окраску. А. Марин

62503. **Определение примесей других плодов в консервах из томатов микроскопическим анализом гистологических элементов. Т р о м б а р а, Ч е ч и, С а л а** (La ricerca di vegetali estranei nelle conserve di pomodoro per mezzo dell' individuazione microscopica dei caratteri istologici differenziali. T r o m b a r a C a r l o, C e c i D a n t e, S a l a R o s a n n a), Ind. conserve, 1956, **31**, № 2, 103—110 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Микроскопическим изучением характерных гистологич. элементов плодов и овощей, употребляемых для фальсификации консервов из томатов, установлена возможность определения присутствия в консервах яблок, тыквы, плодов опунции (*Opuntia Ficus-indica*), красной свеклы, моркови, красного перца. В процессе консервирования сохраняются: у яблок — характер клеток кожицы, клетки мякоти, склереиды, тонкие трахеи; у тыквы — клетки кутикулы, округлые или элиптич. клетки мякоти, трахеи крупных размеров; у опунции — склереиды, друзы щавелевокислого Ca; у красной свеклы — характерные трахеи с сетчатыми утолщениями; у моркови — трахеи с сетчатыми утолщениями отличными от таковых свеклы, группы клеток мякоти; у красного перца — клетки кожицы, склеренхиматич. клетки, покрывающие внутренние стенки плода. Комбинация признаков дает возможность безошибочно установить фальсификацию консервов. Определение становится возможным при содержании 3% примеси. Приведены 24 микрофотографии. Б. Соколов

62504. **Производство овощной икры в вакуум-аппаратах. Г е р ш б е р г М. Л.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 3, 4—5

Описан новый способ произ-ва икры из кабачков, баклажанов, зеленых томатов на механизированной линии Сталинградского консервного з-да. В 1955—1956 г., работая по новой схеме, з-д сэкономил $>$4 *т* масла при 9—10% содержания жира в икре. Г. Новоселова

62505. **Изготовление консервов из квашеной капусты. Р о г а ч е в а А. И.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 3, 44

При изготовлении консервов из квашеной капусты и соленых огурцов во избежание бомбажа необходимо капусту прогреть и залить прокипяченным рассолом, также прогреть рассол для огурцов. Для консервов из квашеной капусты важно отсутствие не заполненных рассолом промежутков между кусочками капусты, для предотвращения неравномерного нагревания. Начальная т-ра в банке перед стерилизацией $\geqslant$50°, а воды в автоклаве$\geqslant$60° для быстрого нагревания и меньшей длительности стерилизации. Режимы стерилизации: в банке № 83—1 (20—25—20)/100° противодавление 1,2 *атм*, в банке № 83—2 (25—30—25)/100° противодавление 1,2 *атм*, в банке № 83—3 (30—35—30)/100° противодавление 1,5 *атм*. Общая обсемененность перед стерилизацией $\leqslant$1000 в 1 *мл*, а спор $\leqslant$50 в 1 *мл* рассола. Г. Новоселова

62506. **Использование сладкого перца биологической степени зрелости в консервной промышленности. М е н ь ш и к о в а В. А.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 3, 12—15

В процессе созревания сладкого перца содержание

в нем аскорбиновой к-ты (I) возрастает, достигая в плодах технич. зрелости 75—122 *мг* %, а в биологически зрелых 169—262 *мг* %, что превышает содержание I во всех известных плодах и овощах. Установлена возможность произ-ва консервов из сладкого перца биологич. зрелости, разработаны рецептуры и технологич. схемы. Наиболее ценны по содержанию I перец в томатном соусе, слабокислый маринад и перечный сок, который не может служить напитком, но пригоден для диетич. и лечебных целей. Г. Новоселова

62507. **Роль редуцирующих сахаров и аминокислот в процессах потемнения жареного картофеля ломтиками. Хабиб, Браун** (Role of reducing sugars and amino acids in the browning of potato chips. Habib Ahmed T., Brown H. D.), Food Technol., 1957, 11, № 2, 85—89 (англ.)

При помощи хроматографии на бумаге изучено содержание сахаров в клубнях картофеля. Все изученные сорта содержали сахарозу, фруктозу и глюкозу, тогда как ксилоза, манноза и мальтоза присутствовали только в некоторых сортах. Хранение при 4° вызывает повышение содержания глюкозы и мальтозы, последующее выдерживание при 24° вызывает полное исчезновение мальтозы и значительное уменьшение содержания других сахаров, особенно ксилозы и маннозы. Содержание аминокислот так же сильно варьировало у различных сортов, хранение при 4° не вызывало заметных изменений, но последующее выдерживание при 24° вызвало исчезновение аминокислот, особенно лизина, гистидина и аргинина. Низкое содержание в клубнях этих к-т и редуцирующих сахаров, особенно пентоз, связано со светлой окраской жареного картофеля. Библ. 26 назв. Г. Новоселова

62508. **Приготовление консервов — фруктовые компоты. Меллу-Тейшейра-и-Силва** (Conservas de frutas em compotas. Mello Teixeira e Silva Hilda de. ABC lavrador prát., s. a., № 42, 32 pp., il.) (порт.)

62509. **Измерение окислительно-восстановительного потенциала и его значение в технологии консервирования плодов. Черутти** (Funzioni delle misure di potenziale ossidoriduttivo nella tecnologia delle conserve di frutta. Cerutti Giuseppe), Ind. conserve, 1957, 32, № 1, 31—35 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Установлено, что в процессе переработки плодов значение rH повышается и в соках, пюре и пастах достигает >17; развитие постороннего запаха в процессе термообработки связано с повышением rH. Улучшение качества продукта при добавлении аскорбиновой к-ты связывают с влиянием ее на rH и следовательно на органолептич. свойства продукта. Библ. 30 назв. Г. Новоселова

62510. **Роль микрофлоры в потере сухих веществ в сульфитированном яблочном пюре. Королева Г.**, Сб. студ. работ Среднеаз. ун-та, 1955, вып. 11, 40—45.

Опытами, проведенными на Янги-Юльском консервном з-де (УзССР), установлено, что потеря сухих в-в в сульфитированном пюре происходит в результате несовершенства технологич. процесса сульфитации, что способствует длительному сохранению микрофлоры пюре. Грибы переносят конц-ию SO_2 0,04—0,06%, дрожжи 0,06—0,089%. Все микробы, за исключением споровых, погибают при конц-ии SO_2 0,15%. Споровые палочки легко выносят дозу 0,5% SO_2. Наибольшей способностью к утилизации сахаров яблочного пюре обладают дрожжи, меньше — грибы, совсем не утилизирует их споровая палочка. Потеря сухих в-в наблюдается в момент загрузки бассейнов, на всем протяжении сульфитации, и лишь частично — в период хранения пюре. В. Гурни

62511. **Физико-химические изменения консервированных плодов хлебного дерева при хранении. Бхатия, Сиддапа, Лал** (Some physico-chemical changens in canned jack-fruit during storage. Bhatia B. S., Siddappa G. S., Lal Girdhari), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C)15, № 4, C91—C95 (англ.)

Плоды заливали сиропом, содержащим 35 и 50% сахара с добавлением 0,5; 0,75; 0,33% лимонной к-ты. Полученные образцы хранили в течение 63 недель при 24—30°, 37° и 2—5°. При хранении консервов объем свободного пространства в банке не изменяется, вакуум уменьшается при хранении банок при высокой т-ре, вес плодов несколько увеличивается. Значение pH уменьшается, кислотность и содержание редуцирующих сахаров увеличиваются пропорционально повышению т-ры хранения. Содержание β-каротина при хранении незначительно уменьшается. При 2—5° в течение 63 недель образцы хорошо сохранили первоначальный цвет, вкус и аромат. При 37° ухудшение качества отмечается через 19 недель хранения. Т. Сабурова

62512. **Влияние температуры и продолжительности хранения на качество замороженных продуктов. I. Введение: цель и задачи исследования. Ван-Арсдел. II. Замороженные персики в мелкой расфасовке. Гуаданьи, Ниммо, Джансен. III. Влияние вакуум-упаковки, удаления кислорода и слабого нагревания на уменьшение интенсивности потемнения замороженных персиков. Гуаданьи, Ниммо** (The time-temperature tolerance of frozen foods. I. Introduction — the problem and the attack. Van Arsdel W. B. II. Retail packages of frozen peaches. Guadagni D. G., Nimmo C. C., Jansen Eugene F. III. Effectiveness of vacuum, oxygen removal, and mild heat in controlling browning in frozen peaches. Guadagni D. G., Nimmo C. C.), Food Technol., 1957, 11, № 1, 28—33; 33—42; 43—47 (англ.)

I. Излагается разработанный в США обширный план н.-и. работ по выяснению оптимальных условий хранения, транспортирования и розничной продажи в торговой сети замороженных продуктов и разработки допустимых норм отклонения от установленных оптимальных условий. В план научных работ входит всестороннее изучение влияния т-ры хранения продуктов и влияния температурных колебаний на качество замороженных продуктов. Опыты проводятся со следующими замороженными продуктами: земляникой, персиками, шпинатом, малиной, концентратами апельсинного сока, зеленым горошком, фасолью, цветной капустой, индейками, курами, соусами, подливками. В дальнейшем предполагается расширить ассортимент изучаемых продуктов. Особое внимание уделяется методам постановки исследовательской работы и методам оценки качества продукции.

II. Изучено влияние методов упаковки и т-ры хранения на качество персиков, замороженных в 50—55% ном сиропе. В сироп для заливки персиков добавляют аскорбиновую к-ту. Опыты проводили в течение 5 сезонов с 52 производственными образцами персиков. Образцы хранили при т-ре от —18 до —1°, подвергая периодич. колебаниям т-ры. Контрольные образцы, являющиеся эталонами для оценки качества персиков, хранили при —29°. Главным показателем, характеризующим качество замороженных персиков, является кол-во потемневших ломтиков персиков и интенсивность их потемнения. Эти показатели хорошо согласуются с данными органолептич. оценки. Интенсивность потемнения и кол-во потемневших ломтиков зависят от степени наполнения тары и прямо пропорциональны величине незаполненного пространства. Между

кол-вом потемневших персиков и содержанием аскорбиновой к-ты в сиропе существует обратная зависимость. В металлич. герметически укупоренной таре персики сохраняются значительно лучше, чем в картонной с металлич. крышкой и дном. Качество персиков и степень потемнения зависят от т-ры их хранения. При —18° персики можно хранить без изменения окраски и качества ≥ 1 года. При повышении т-ры хранения потемнение прямо пропорционально последней. Суточные колебания т-ры от —20 до —15° и от —18 до —7° существенного влияния на качество персиков не оказывают. При т-ре хранения ≤—4° содержание растворимых в-в в персиках почти не меняется. При —1° происходит быстрое выравнивание сахара в персиках и сиропе.

III. Изучено влияние вакуум-упаковки, удаления кислорода из банки путем добавления в нее глюкозы и препарата окислительных ферментов, и предварительного нагревания персиков водой или паром (перед замораживанием) на уменьшение интенсивности потемнения замороженных в сахарном сиропе персиков при их холодильном хранении и дефростации. Опытные образцы персиков укладывали в лакированные металлич. банки, заливали 50%-ным сахарным сиропом, содержащим 0,1% аскорбиновой к-ты, герметически укупоривали с применением вакуума или без такового и хранили при —7; —4 и —1°. При разряжении ≥ 381 *мм* окраска персиков почти не меняется в течение 4 недель; при разряжении ≤203*мм* заметное потемнение начинается через 2 недели при т-ре —7° и увеличивается при т-ре —4 и —1°. При упаковке без применения вакуума в тех же условиях наблюдается резкое потемнение. При добавлении в банку с персиками глюкозы и препарата окислительных ферментов кислород, находящийся в свободном пространстве банки, расходуется и потемнения персиков не происходит. Заливка персиков (перед замораживанием) горячим сиропом (93—99°) с аскорбиновой к-той (50—100 *мг* на банку № 2) и последующее нагревание в течение 3 мин. в кипящей воде или 1 мин. паром предохраняет замороженные персики от потемнения. После вскрытия банки и дефростации персики сохраняют светлую окраску в течение 6—8 час. Нагревание персиков и паром, и водою несколько отражается на их вкусе.

Т. Сабурова

62513. Размягчение огурцов при консервировании. Димейн, Фафф (Softening of cucumbers during curing. Demain Arnold L., Phaff Herman J.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 1, 60—64 (англ.)

Обзор. Библ. 54 назв. Г. М.

62514. Плодоовощные концентраты. Богданский (Koncentraty owocowe. Bogdański K. A.) Przem. spożywczy, 1957, 11, № 3, 108—113 (польск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Дан обзор развития произ-ва конц. продуктов из плодов и овощей и их соков, рассмотрены перспективы развития их произ-ва в ПНР. Г. Н.

62515. Производство концентратов плодовых соков. Лукич (Proizvodnja koncentrisanih voćnih sokova kod nas. Lukic Radovan). Kemija u industriji, 1956, 5, № 7, 142—143 (сербо-хорв).

Описан процесс произ-ва концентратов соков ежевики и вишни. З. Лебедева

62516. Плодовые и овощные соки. Печев, Конов (Плодови и зеленчукови сокове. Печев К., Конов Е.), Природа и знание (Бълг.), 1956, 9, № 8, 4—7 (болг.)

Рассмотрены способы произ-ва и хранения плодовых и овощных соков, а также консервирования соков путем облучения или добавлением антибиотиков. Не рекомендуется добавление к сокам красителей или синтетич. эссенций. А. Марив

62517. Производство томатных концентратов из соков с удалением клетчатки. Влияние новой техники на производство томатного сока в качестве напитка. Культрера, Буффа (Sulla preparazione di concentrati di pomodoro con succhi variamente depolpati. Riflessi della nuova tecnica sulla produzione di succhi bevibili. Cultrera Rolando, Buffa Aldo), Ind. conserve, 1956, 31, № 4, 292—295 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучена возможность полного или частичного удаления клетчатки из томатного сока перед концентрированием и хим. и органолептич. свойства полученного концентрата. Установлены перспективы практич. применения разработанной технологии. Предложена техника произ-ва спец. концентратов томатного сока, из которого путем разведения получают напиток.

Г. Новоселова

62518. Стойкость консервированного концентрата томатного сока при хранении. Мак-Коллок, Райс, Андервуд (Storage stability of canned concentrated tomato juice. McColloch R. J., Rice R. C., Underwood J. C.), Food Technol., 1956, 10, № 11, 568—570 (англ.)

К свежему томатному соку, содержащему 6% сухих в-в, добавляли 0,6% NaCl, уваривали в вакууме при 41,66 и 93° до содержания 21% сухих в-в; пастеризовали при 91°, хранили при 4, 21 и 38°, через 2,4,6 месяцев хранения определяли цвет, вкус и содержание аскорбиновой к-ты. Стойкость сока при хранении зависит от т-ры и продолжительности нагревания его при уваривании и т-ры хранения. Через 6 месяцев хранения при 4 и 21° разбавленный водою концентрат по цвету, вкусу и содержанию аскорбиновой к-ты не отличался от неуваренного томатного сока. Вкус концентратов, хранившихся при 38°, несколько ухудшался и содержание аскорбиновой к-ты понижалось.

Т. Сабурова

62519. Скорость развития микроорганизмов, вызывающих порчу апельсинного сока и концентрата. Берри, Уиттер, Фолинацца (Growth characteristics of spoilage organisms in orange juice and concentrate. Berry J. M., Witter L. D., Folinazzo J. F.), Food Technol., 1956, 10, № 11, 553—556 (англ.)

Изучена скорость развития микроорганизмов при 4, 10, 16, 30° в апельсинном соке и концентратах, содержащих 12, 20, 30 и 42% сухих в-в. Опыты проводили с культурами *Leuconostoc sp*, *Lactobacillus plantarum*, *Zygosaccharomyces vini*, выделенными из испорченных цитрусовых концентратов. Оптимум развития этих микроорганизмов находится при 30° и содержании 12% сухих в-в. При понижении т-ры и повышении конц-ии среды скорость развития микробов уменьшается. Найдено, что *Leuconostoc* и *Lactobacillus* не развиваются при 4° при любой конц-ии сока; при 42% сухих в-в указанные микробы не развиваются при любых условиях хранения. Т. Сабурова

62520. Тара для апельсинного сока. Кауфман (Dairy-pack orange juice and how kraft produces it. Kaufman C. W.), Food Engng, 1956, 28, № 6, 60—61, 191—193 (англ.)

Организация доставки населению на дом апельсинного сока в картонной таре типа молочной. Кратко описаны и способы произ-ва сока, их оценка, сроки хранения и доставка. Г. Малышкина

62521. О сортах винограда для приготовления виноградного сока в Молдавии. Заславский А. С., Изв. Молдавск. фил. АН СССР, 1956, № 6, 29—42 (рез. молд., франц.)

Исследованы сок, изготовленный из произрастающих в Молдавии сортов винограда, и несколько купажных композиций. Лучшую оценку (в баллах) получил виноградный сок из сортов: европейских — Сенсо (8,2), Португизер (8,0), Ркацители (8,2), Рислинг итальянский (7,6), Алиготе (8,4), Мускат белый (9,2), Мускат гамбургский (9,2); местных — Плавай (7,9), Галбина (8,1), Сгигарца (7,9,), Фетяска (8,2); гибридных в Лабруска — Зайбель № 1 (7,6), Золотой луч (8,0), Изабелла (8,1), Ноа (8,3). Положительную оценку получили купажи: Зайбель № 1 60% + Изабелла 40% (8,1), Португизер 70% + Мускат гамбургский 30% (8,5), Алиготе 60% + Мускат белый 40% (8,5). Эти 15 сортов и 3 купажа пригодны для произ-ва сока. В ряде случаев при отношении сахаристости к кислотности > 24 получены образцы посредственного качества, а при отношении < 24 и даже < 20— образцы хорошего качества. Пастеризованный сок из урожая 1954 г. через несколько месяцев после изготовления содержал 0,50—4,0 *мг* аскорбиновой к-ты в 100 *мл* сока. Выявлено антибактериальное действие сока, подвергнутого термич. обработке, по отношению к ряду гнилостных и гноеродных бактерий. Это свойство сока сильно зависит от pH и усиливается с повышением активной кислотности.

Г. Новоселова

62522. Изучение использования винограда. IV. Производство виноградного сока 2. Накаяма, Сато, Оки, Асо (ブドウの利用研究○第 4 報續○ブドウ飲料果汁の製造試驗○其の 2 ○中山鉄三，佐藤昭雄，黄木信夫，麻生清），醱酵工學雜誌，Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, 33, № 3, 121—126 (японск.)

Описаны два варианта производственной схемы переработки винограда (горячим или холодным прессованием) для произ-ва концентрата виноградного сока с улавливанием эфирных масел при сгущении сока. Приведены показатели, характеризующие изменения сока в процессе концентрирования. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 39794.

Г. Н.

62523. Обработка плодовых соков ионитами. (I). Стабилизация виноградного сока. Кагами (果汁のイオン交換處理について○第1報○グレープ○ジュースの安定性に對するイオン交換處理の影響○其の 1 ○加賀美元男), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, 34, № 11, 511—515, 35 (японск.; рез. англ.)

Опыты по снижению кислотности виногрданого сока ионообменными смолами показали, что в обработанных соках тормозится рост микроорганизмов и соки плохо сбраживаются. Для выявления причин плохой сбраживаемости виноградный сок пропускали через колонку катионообменника сильно кислотного типа для удаления катионов или через такой же катионит и анионит сильно или слабо основного типа для удаления солей. Сбраживание винными дрожжами и смешанной микрофлорой, полученной из необработанного сока, тормозилось при удалении только катионов. При добавлении $CaCl_2$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl к обработанным сокам, после недельного инкубационного периода, брожение шло как в необработанном соке.

А. Кононов

62524. Применение ультрафиолетовых лучей для облучения молока. Головкин Н. А., Черняк Б. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1955, 7, 29—34

Испытана лабор. установка для стерилизации молока действием УФ-лучей в слое 0,3—0,4 *мм*. Опыты показали, что облучение молока в кол-ве от $25{,}7 \cdot 10^{-8}$ до $77{,}0 \cdot 10^{-8}$ а-мин. обеспечивает отмирание 80—90% бактерий и ослабляет жизнеспособность остальных, чем задерживает нарастание кислотности: кислотность облученного молока при хранении в условиях низких положительных т-р повысилась на 1,0—1,9°, а контрольного на 7,8°. Ухудшение вкуса не отмечено.

Е. Богданова

62525. Приготовление кисломолочных продуктов. Арруда — Бемер (Leites fermentados. Arruda Behmer M. L. ABC lavrador prát., s. a., № 50, 28 pp., il.) (порт.)

62526. Изучение новых сортов мороженого. 1. Сирапси (最近のアイスクリーム研究. 一 ○ 白石昌美), 製菓製パン, Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1955, 21, № 5, 110—113 (японск.)

Рассматриваются вопросы качества сырья для произ-ва мороженого, в частности применение заменителей сахара. Приведены ассортимент мороженого и рецептуры, оценка качества мороженого и экономич. баланс его производства.

Ким Су Ни

62527. Исследогание сухого молока. Малован (Über die Untersuchung von Trockenmilch. Malowan Lawrence S.), Milchwissenschaft, 1956, 11, № 12, 468—469 (нем.)

Наличие сахарозы в сухом молоке можно определить при помощи эмульсии 3-метилиндола в конц. HCl, которая окрашивает р-р, содержащий сахарозу или сорбозу, в сине-фиолетовый цвет. В присутствии глюкозы р-ция протекает очень медленно, галактоза и манноза ее не дают. Для определения сахарозы 10 *г* сухого молока растворяют в 100 *мл* воды, осаждают казеин конц. HCl и центрифугируют. К 2 *мл* полученной сыворотки приливают эмульсию из 100 *мг* 3-метилиндола в 5 *мл* HCl. При обработке хлороформом красящее в-во, образовавшееся при наличии сахарозы, окрашивает его в сине-фиолетовый цвет.

В. Никонова

62528. Фасованное масло. Педерсен (Palavoi. Pedersen Aage), Karjantuote, 1955, 38, № 24, 732—734 (фин.)

Дан расчет издержек произ-ва при оптовой упаковке фасованного масла в деревянную и картонную тару. В деревянные ящики укладывают 40 кусков весом 500 *г* каждый, в ящики из волокнистого картона 28 кусков весом 400 *г*. В настоящее время полностью не выяснена экономичность фасованного масла. Библ. 21 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 39806

М. Тойкка

62529. Применение спирта для переноса холода. Рюттер (Toepassing van alcohol als koude-overbrenqend medium. Rütter J. C.), Meded. Nederl. ver koeltechn., 1956, № 113, 21—27 (гол.)

Рекомендовано применение подщелоченного разб. этилового спирта для замены холодильных рассолов на молочных и пивоваренных з-дах, что исключит коррозию труб и загрязнение рассолом охлаждаемых жидкостей. Приведена схема холодильной установки.

К. Герцфельд

62530. Доклад об исследовании качества тунца, хранившегося в трюмах «Кэйэй-мару-3». Асакава (第三繁榮丸における遠洋マグロ類の船內保藏調査報告○淺川末三), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 336, 37—57 (японск.)

Приведены данные, характеризующие продолжительность охлаждения и качество рыбы, охлажденной различными способами и хранившейся в различных трюмах, в зависимости от размера рыбы, условий охлаждения. Во льду рыба сохранялась 24—34 дня, в смеси воды со льдом 18—22 дня.

Г. Н.

62531. Свойства синтетического сладкого вещества цикламата. Бек (Properties of the synthetic sweetening agent, cyclamate. Beck Karl M.), Food Technol., 1957, 11, № 3, 156—158 (англ.)

Обзор литературы по изучению свойства цикламата, т. е. Ca- или Na-циклогексилсульфаматов. Эти в-ва обладают свойствами сильных электролитов, сладость их в ⩾ 30 раз превосходит сладость сахарозы, они исклю-

чительно устойчивы к нагреванию, к-там и щелочам. Цикламат пригоден для придания сладкого вкуса диетич. продуктам и напиткам. Г. Новоселова

62532. Исследование привкуса сахарина методом дегустации. Хелгрен, Линч, Керкмейер (A taste panel study of the saccharin «off-taste». Helgren Fred J., Lynch Matthew J., Kirchmeyer F. I.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 6, 353—355 (англ.)

Для исследования привкуса приготовляли водн. 0,01—0,32%-ные р-ры х. ч. сахарина, его Na- и Ca-солей и предлагали опробовать их большому кол-ву дегустаторов. Четвертая часть дегустаторов отметила наличие привкуса в 0,026%-ном р-ре, эквивалентном 10%-ному р-ру сахарозы, половина — в 0,07%-ном р-ре, эквивалентном 28%-ному р-ру сахарозы. Установлено, что привкус сахарина, его Na- и Ca-солей, а также Na-соли, полученной новым синтетич. путем (без следов примесей), совершенно идентичен. Привкус сахарина присущ его молекуле.

В. Гурни

62533. Исследование краснодарского чая. Васильев А. В., Сб. науч. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, вып. 8,84—99

На основании эксперим. данных дана характеристика фабричных и торговых сортов байхового черного краснодарского края (КЧ). По титестерской оценке КЧ состоит из следующих сортов (в %): высшего качества (сорта высший и экстра): фабричных 26, торговых 38; 1-го сорта: фабричных 20, торговых 22; 2-го сорта: фабричных 50, торговых 40. С уменьшением содержания водорастворимых в-в наблюдается ухудшение качества КЧ. Отдельные сорта содержат (в %) таннидов: высшего качества: фабричные 10,60—12,60, торговые 10,73—12,58; 1-ый сорт: фабричные 8,97—9,71, торговые 9,33—9,41; 2-ой сорт: фабричные 7,18—9,05, торговые 8,00—8,83; 3-ий сорт: фабричные до 5,32. См. РЖХим, 1955, 27975. В. Гурни.

62534. О цветности кофе и его экстрактов. Литл, Маккинни (On the color of coffee. Little Angela C., Mackinney G.), Food Technol., 1956, **10**, № 10, 503—506 (англ.)

Установлена зависимость между т-рой обжарки кофе и: 1) окраской обжаренного и измельченного кофе, 2) относительными конц-иями компонентов, поглощающих УФ-лучи в водн. р-рах, приготовленных в стандартных условиях, 3) окраской водн. экстрактов кофе (для т-р обжарки 193—210°). Полученные данные позволяют регулировать оттенок обжаренного кофе и его настоя путем выбора соответствующего режима обжарки или предвидеть окраску продукта, соответствующую режиму обжарки. В. Гурни

62535. Изучение танниноподобных компонентов кофе. Натараджан, Йиенгар, Бхатия (Studies on tannin-like constituents in coffee. Natarajan C. P., Iyengar J. R., Bhatia D. S.). J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 2, C42—C44 (англ.)

Исследовано содержание полифенолов, главным образом хлорогеновой к-ты (I), в 60 пробах двух индийских сортов кофе методом, основанным на осаждении Pb-ацетатом и титровании $KMnO_4$. Сорт *Robusta* содержит больше I, чем сорт *Arabica*. Полифенолы зеленого кофе разрушаются при обжарке. I, содержащаяся в жареном кофе, стабильна при хранении в течение 8 месяцев. Г. Новоселова

62536. За повышение ароматичности табаков. Татарка Н. П., Скиба Г. М., Табак, 1957, № 1, 32—34

Рассмотрены причины потерь эфирных масел и смол, определяющих ароматичность табаков, и пути ее повышения. Г. Н.

62537. К теории сушки табака в условиях высоких температур. Петренко А. Г., Наливко Г. В., Табак, 1956, № 4, 40—44

Изучена кинетика и динамика влагоотдачи при сушке вытомленного табака сортов Остролист 2747, Трапезонд 93, Гибрид 449 и 450 при высокой т-ре. В первый период сушки лист быстро теряет влагу, затем влагоотдача замедляется. Процесс сушки табака состоит из двух периодов: 1) постоянной и 2) падающей скорости сушки. Периоду падающей скорости соответствует повышающаяся т-ра листа. Наибольшее влияние на скорость сушки оказывают т-ра и толщина слоя листьев загружаемого табака. При испытанных режимах сушки период фиксации цвета вытомленных листьев длится 4—20 мин., за время фиксации табак теряет 50—60% влаги. Момент полного высыхания листовой пластинки наступает при потере 65—70% влаги. Хорошо сохранилась окраска при 110—120° и $\varphi = 25—50\%$. Общая продолжительность сушки при однослойной загрузке табака с досушкой при 120° составляет 56 мин., при 100°—70 мин., при 80° —90 мин. Фиксация цвета табака происходит при постоянной скорости сушки. Высокие т-ры при фиксации и последующем досушивании значительно сокращают сроки обработки табака и дают возможность получать сырье, по внешнему виду не уступающее сырью огневой сушки. Г. Новоселова

62538. Результаты обмена опытом с ПНР. IV. Польский способ ферментации табака в камерах. Лошинский, Видеки (A lengyelországi tanulmányút tapasztalatai. IV. közlemény. Lengyel rendszerű kamrás fermentálás. Lossinszky Andor, Vidéki Imre), Dohányipar, 1956, július, 14—20 (венг.)

Часть III см. РЖХим, 1957, 50030. Г. Ю.

62539. Снижение содержания никотина в сигаретах. Пирики, Эндеман (Zur Senkung des Nikotingehaltes unserer Zigaretten. Pyriki C., Endemann W.), Lebensmittel-Ind., 1956, **3**, № 6, 185—186 (нем.)

В ГДР перерабатывают значительное кол-во китайских табаков типа Вирджиния с повышенным содержанием никотина (до второй мировой войны сигареты в основном вырабатывались из восточных табаков, бедных никотином). Деникотинизация табачного сырья требует больших производственных площадей и дорогих установок. Табаки типов Вирджиния и восточные относятся к кислой группе; удаление никотина из них связано с значительным снижением их качества (в сигарных табаках, относящихся к щел. группе, это значительно легче). Следует применять фильтры, удерживающие никотин из дыма, и снижать содержание никотина в табаках из Китая путем спец. агромероприятий. Существующие фильтры снижают содержание никотина в дыме на 25—50%, необходимо подобрать более действенные фильтры. Табак для сигарет должен содержать никотина $\leqslant 1,2\%$, а фильтры удалять около трети содержания никотина из главной струи дыма.

Г. Диккер

62540. Фальсификации табаков для кальяна в Пенджабе. Сингх, Гхаи (Adulteration of hookah tobacco in the Punjab. Singh Atam, Ghai Devi Dayal), Indian Tobacco, 1956, **6**, № 2, 75—79 (англ.)

Потребление табака с помощью кальяна в Пенджабе широко распространено. Отсутствие стандартов приводит к наводнению рынка табаком, содержащим отходы сигаретного произ-ва и минер. примеси. Приведены данные исследования $>$200 образцов сырья, полуфабрикатов и готовой продукции на содержание никотина, сахаров, общей и нерастворимой в к-те золы. Г. Диккер

62541. О химическом составе табака. I. Анализ нейтральной фракции. II. Щелочная фракция. Бонне, Нёйкомм (Sur la composition chimique de la fumée du tabac. I. Analyse de la fraction neutre. II. La fraction alcaline. Bonnet J., Neukomm S.), Helw. chim. acta, 1956, **39**, № 6, 1724—1733; 1957, **40**, № 1, 113—118 (франц.)

I. Путем хроматографич. разделения и спектрографич. анализа исследованы нейтр. в-ва, выделенные из смолы дыма табака. Описана аппаратура и методика скуривания сигарет. 100 штук сигарет (одной марки, набитых черным табаком) дают в качестве нейтр. фракции 2,0 *г* смолы, содержащей 100 *мг* углеводородов, в том числе 1 *мг* ароматич. углеводородов: выделены 25 углеводородов, при чем структура двух из них не уточнена. Присутствие трех предполагается. Идентифицированы 20 углеводородов. Из выделенных 25 углеводородов 4 обладают канцерогенными свойствами. В дыме из 100 штук сигарет эти канцерогенные углеводороды содержатся в следующих кол-вах: 2,2γ бензо-3,4-пирена; 10,2γ антрацена; 9,7γ пирена; 8γ бензо-1,2,-антрацена. Предполагается присутствие пятого канцерогенного в-ва — циклопентен-6,7-бензо-1,2-антрацена. Кроме указанных выше ароматич. углеводородов в нейтр. фракции содержатся парафины, а также полимеры различного мол. веса, канцерогенное действие которых подлежит изучению.

II. Теми же методами исследованы смолы щел. фракции дыма сигарет. Выделены: пиридин; α, α'-диметилпиридин; метил-2-пиридин; метил-3-пиридин; никотин (можно предполагать наличие анабазина, дающего спектр поглощения, аналогичный никотину), и никотирин (пиррол, пирролин, пирролидин и их производные не идентифицировались, как не имеющие канцерогенного действия). В щел. фракции не найдены активно-канцерогенные в-ва. Амины (напр., β-нафтиламин) отсутствуют. Значительная часть. щел. фракции дыма состоит из полимеров, структура которых пока не определена и по которым нет никаких данных в отношении их канцерогенности. Г. Диккер

62542. К определению 8-оксихинолина в дыме табаков, обработанных 8-оксихинолин-бисульфатом калия (хинозолом). Вегнер (Zum Nachweis von 8-Oxychinolin in Rauch von mit 8-Oxychinolinkaliumhydrogensulfat behandelten Rauchtabak. Wegner Erich), Arzneimittel-Forsch., 1956, **6**, № 5, 299—300 (нем.; рез. англ.)

Трубочный табак консервируют хинозолом, в состав молекулы которого входит 8-оксихинолин (I). Выяснялось, в какой мере I попадает с дымом в организм курильщика. Дым от 25 *г* табака пропускали через вату, которую затем обрабатывали 500 *мл* H_2O, р-р нейтрализовали Na_2HPO_4 и от нее отгоняли 200 *мл*. Из отгона после подкисления удаляли фенолы, затем после подщелачивания извлекали никотин, водн. р-р подкисляли, нейтрализовали $NaHCO_3$ и I извлекали эфиром. Остаток после отгонки эфира растворяли в нескольких *мл* спирта и хроматографировали. Проявляя хроматограмму 1%-ным спирт. р-ром $FeCl_3$, в 1 *г* табака найдено I 0,1—0,3 *мг*. О. Магидсон

62543. О маскирующем действии углекислоты при определении кислородного показателя. Василенко В. М., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 8, 133—139

Искажение показателей при определении сферментированности табака с помощью кислородного показателя вызывает необоснованное затягивание второй фазы ферментации, потемнение светлых табаков и избыточную потерю сухого веса. Предложен метод устранения маскирующего влияния CO_2, выделяющейся в период выравнивания т-ры манометрич. стаканчика, на точность определений кислородного показателя путем изолирования навески табака в этот период от воды с помощью бумажной кальки. Г. Диккер

62544. Исследования углеводов мисо. (I). Открытие полисахаридов. (2). Открытие и определение свободных сахаров. Хомма, Акэтагава (味噌中の糖類に就いて○第1報○主として多糖類の検索○第2報○遊離糖の検索並に定量○本間伸夫, 明田川太七郎), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, **33**, № 11, 490—493; № 12, 517—522 (японск.; рез. англ.)

Из мисо (соевый соус) выделены 8 фракций углеводов. Состав фракций изучен методом хроматографии на бумаге. Идентифицированы: свободные сахара, ксилоза, арабиноза, фруктоза, глюкоза, галактоза и многие олигосахариды; компоненты растворимых полисахаридов — рамноза, ксилоза, арабиноза, фруктоза, манноза, глюкоза, галактоза и галактуроновая к-та; компоненты глюкозидов — рамноза, ксилоза, арабиноза, фруктоза и глюкоза; компоненты гемицеллюлозы — глюкоза, ксилоза и арабиноза. В составе свободных сахаров были найдены методом хроматографии на бумаге: глюкоза, фруктоза, галактоза, арабиноза и ксилоза, а также 8 несбраживаемых олигосахаридов. Из общего кол-ва свободных сахаров найдено (в %): глюкозы 71,4; изомальтозы 7,3; мелибиозы 4,6 и маннинотриозы 3,8. Г. Ошмян

62545. Стабилизация красной окраски перцев жирорастворимыми антиоксидантами. Лис, Лис (Effect of fat-soluble antioxidants on the stability of the red color of peppers. Lease J. G., Lease E. J.), Food Technol., 1956, **10**, № 9, 403—405 (англ.)

Установлено, что стойкость окраски красных стручковых перцев (паприки и кайенского) повышается при опрыскивании размолотого материала 0,1%-ными р-рами (в гексане) антиоксидантов: сантоквина (6-этокси-1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолин), N, N'-дифенил-*n*-фенилендиамина, 2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинона, 6-фенил-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина, 2-*трет*-бутил-4-метоксифенола, из них первые два наиболее эффективны. При добавлении обработанных перцев в горячие блюда, салаты и гарниры не обнаружено постороннего привкуса и посторонних оттенков окраски блюд. В. Гурни

62546. Лекции об использовании душистых веществ в пищевой промышленности. 2.3.4 Ямадзаки (食品香料講座(補足)第 2, 3, 4 ○ 山崎三吉),香料, Корё, 1956, № 40, 44—45; № 41, 36—41; № 43, 44—45 (японск.)

Часть 1 см. РЖХим, 1957, 29112.

62547. Изучение консервантов для пищевых продуктов. 57. Фудзикава, Хитоса, Иноуэ (飲食物防腐剤の研究. 第57報. 藤川福二郎, 人長有平, 井上雅博), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 10, 1122—1124 (японск.; рез. англ.)

Изучена возможность применения производных эфиров орселлиновой к-ты для предотвращения плесневения соевого соуса. Монохлорпроизводные по своему фунгицидному действию равноценны соответствующим эфирам орселлиновой к-ты или превосходят их, тогда как дихлорпроизводные значительно менее эффективны, чем соответствующие эфиры. Сообщение 56 см. РЖХим, 1957, 39841. Г. Новоселова

62548. Упаковочные материалы и машины. Шефер (Packaging materials and machinery. Schaefer John), Food Manufact., 1956, **31**, № 3, 94—98 (англ.)

Описаны новые упаковочные материалы, типы упаковки и машины, применяемые для завертки пищевых продуктов в Канаде: синтетич. «бумага», саран-пленка из поливинилиденхлорида, бумага с покрытием из сарана, 2-слойная гидратцеллюлозная пленка с прокладкой из модифицированного воска, бумага, покрытая политеном

и плиофильм; контейнеры и бутылки из найлона, коробки из ацетатной пленки, контейнеры из неокрашенного полистирола и окрашенного политена, жесткие контейнеры из прозрачного полихлорвинила, тубы из искусств. пленок, фаянсовые и глиняные стаканчики, бочки из клееной фанеры, фибры и металлич. барабаны с внутренней обшивкой из политена для упаковки продуктов насыпью; упаковочные машины: автомат для завертки хлеба, предварительно нарезанного ломтиками, пирожных, пирогов и печенья; полуавтомат для завертки рулета с вареньем, печенья и карамели столбиками; укупорочная машина для бутылок и банок; вибрационно-упаковочная машина для плотной упаковки сыпучих в-в; машина для разлива и укупорки в жестяные и стеклянные банки вязких пищевых продуктов (патоки, меда); этикетировочная машина для бутылок. В. Гурни

62549. Пластификаторы, используемые при производстве материалов для упаковки и транспортирования пищевых продуктов. Х и л л (Plasticizers for use in food packaging and conveying materials. H i l l A.), Plastics, 1957, 22, № 234, 103—106 (англ.)

Обзор. Классификация (с точки зрения токсичности) и характеристика свойств пластификаторов, применяемых при произ-ве поливинилхлоридных и ацетилцеллюлозных пленок для упаковки и транспортирования пищевых продуктов. С. Светов

62550. Обработка и использование целлофана. Л и б и ч (Behandlung und Verarbeitung von heißsiegelbarem Zellglasmaterial. L i e b i g A. W a l t e r), Rev. internat. chocolat., 1956, 11, № 2, 66—67 (нем.)

Целлофан с лаковым покрытием влагонепроницаем, облегчает механизацию нанесения текста и рисунка и удобен для пакетов, горячей заклейки завертки в перекрутку и в «конверт». Приведены условия хранения, устраняющие ломкость целлофана: т-ра воздуха 20° и относительная влажность 45—55°. Понижение относительной влажности воздуха увеличивает ломкость целлофана, повышение влажности понижает прочность швов. Заклейку целлофановых швов производят на автоматах, снабженных терморегуляторами и регуляторами давления и скорости. Для станков, не оборудованных приборами для контроля т-ры, применяют спец. порошки, плавящиеся при определенной т-ре. З. Сергеева

62551. Новый способ упаковки пищевых продуктов в пленку из пластикатов. Б о т х а. (New plastic process in packaging of foods. B o t h a P. M.), Plastics and Paint, 1957, 1, № 2, 37 (англ.)

Австралийская фирма Dewey and Almy разработала новый метод упаковки пищевых продуктов в прозрачную пластич. пленку — край-о-вэк. В новой упаковке продукты не теряют влаги, не крошатся и сохраняют первоначальный вид. Продукт помещают в пакет из пленки, откачивают воздух, запечатывают пакет под вакуумом и погружают в горячую воду, благодаря чему пленка плотно прилегает к продукту. Основным материалом для изготовления пакетов служит пластик Дау-саран с добавлением некоторых в-в и стабилизаторов. Нагретую до 300° массу выдавливают в форме трубки. А. Кононов

62552. Пленка милар, ее свойства и применение для упаковки пищевых продуктов. Н е й г е л ь, У и л к и н с (Properties and food applications of a new packaging film. N a g e l H., W i l k i n s J. P.), Food Technol., 1957, 11, № 3, 180—182 (англ.)

Милар — пленка из ориентированных молекул полиэтилентерефталата, обладающая идентичностью всех ее свойств по любому направлению. Ориентация молекул полиэфиров терефталевой к-ты определяет основные механич., термич., физ.-хим. и упаковочные свойства милара. Приведены данные, характеризующие механич. свойства, устойчивость милара к хим. реагентам и р-рителям, ароматич. в-вам, паро- и газонепроницаемость пленки. Обосновывается упаковка в пакеты из милара различных пищевых продуктов. В. Гурни

62553. Пропитанные упаковочные материалы для защиты товаров, в частности пищевых, от порчи, обусловленной микроорганизмами. Ш е л ь х о р н (Imprägnierte Einwickler zum Schutze von verpackten Gütern, insbesondere Lebensmitteln, vor mikrobiologisch belingtem Verderb. S c h e l h o r n M. v.), Verpackungsrungdschau, 1956, 7, № 5, Beil., 41—44 (нем.)

62554. Определение проницаемости пленок в отношении ароматических веществ. К а р е л, П р о к т о р, К о р н е л л (Flavor permeability in food packaging and its evaluation. K a r e l M., P r o c t o r B. E., C o r n e l l A.), Food Technol, 1957, 11, № 3, 141—145 (англ.)

Для определения проницаемости искусств. пленок в отношении органич. летучих в-в использован метод Ланга и Фарбера, основанный на окислении прошедших сквозь испытуемую пленку ароматич. в-в $KMnO_4$ в щел. среде. Неизрасходованный $KMnO_4$ подкисляют H_2SO_4, добавляют KJ, и выделившийся J_2 титруют $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. Приведена схема установки для анализа. Определена проницаемость алюминиевой фольги, сарана, милара, полиэтилена, а также сарана, полиэтилена и нитроцеллюлозы, покрытых целлофаном, в отношении паров C_2H_5OH, ацетона и $(CH_3)_3N$ при 25—28° и относительной влажности 85%. Установлено, что наименьшая проницаемость для C_2H_5OH свойственна алюминиевой фольге, сарану и сарану, покрытому целлофаном; наиболее высокая — полиэтилену и целлофану; среднее место занимает милар. Аналогична проницаемость в отношении ацетона и $(CH_3)_3N$, за исключением милара, лучше пропускающего ацетон, чем C_2H_5OH, и фольги, почти не проницаемой для $(CH_3)_3N$. В. Гурни

62555. Картонная тара в пищевой промышленности, ее недостатки и возможности улучшения, особенно в микробиологическом отношении. Б о м а р (Lepenkové obaly v potravinářském průmyslu — jejich nedostatky a možnosti zlepšení, zvláště po stránce microbiální. B o m a r M.), Průmysl potravin, 1955, 6, № 8, 411—412 (чешск.)

62556 Д. Горох лущеный, его получение и товароведная оценка. Л ы с е н к о А. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т нар. х-ва, М., 1957

62557 С. Сухое молоко. Методы исследования. Определение влажности (Mleko w proszku. Oznaczanie zawartości wody), Польск. стандарт, PN-53, A—86026; 1953 (польск.)

62558 С. Сухое молоко. Методы исследования. Определение растворимости (Mleko w proszku. Oznaczanie rozpuszczalności). Польск. стандарт, PN-53, A—86027: 1953 (польск.)

62559 П. Метод помола целых ядер зерен для приготовления непрогоркающего продукта (Method of milling whole grain kernels for producing a non-rancidifying product) [Process Millers, Inc.]. Англ. пат. 735530, 24.08.55

Патентуется метод произ-ва стерильной непрогоркающей муки из цельного зерна, включающий предварительную обработку зерна р-ром щелочи (pH ⩾ ⩾ 11,5) или к-ты (pH ⩾ 4) в течение 1,5—2 часа при 68—82° (для разрушения целлюлозы оболочки и инактивации ферментов), измельчение и одновременную сушку горячими газами при т-ре, достаточной для стери-

лизации (⩾ 180°), до влажности ⩽ 10%. Пример. Зерно пшеницы выдерживают в течение 0,5—1 часа при 82° в щел. р-ре (pH 14), содержащем равные кол-ва $Ca(OH)_2$ и NaOH, промывают при 76° в течение 10 мин., нейтрализуют при 70° в течение 10 мин. р-ром фосфорной к-ты (pH 1,2—2), затем зерна растирают и одновременно сушат продуванием воздуха при 350°; полученная мука имеет т-ру 70° и влажность 6—9%.

О. Сладкова

62560 П. Быстро разваривающийся рис и процесс его производства. Одзаи-Даррани (Quick cooking rice and process therefor. Ozai-Durrani Ataullah K.). Пат. США 2740719, 3.04.56

Неполированный или полированный рис, замачивают в воде при т-ре ниже т-ры клейстеризации крахмала зерна (66—71°), для повышения влажности его до ~ 25—30%. Замоченный рис обрабатывают паром в течение 30 сек.— 15 мин. для повышения влажности не более, чем на 6% и сушат при 60° до стабильного содержания влаги 10—14%. Получают продукт в виде целых, только частично клейстеризованных зерен. Такая обработка изменяет структуру зерен, приобретающих способность быстрее абсорбировать воду. Для приготовления быстро разваривающегося риса непригоден рис, подвергнутый пропариванию при т-рах, выше т-ры клейстеризации, и сушке. Пример: 45,4 *кг* полированого риса, содержащего 14% влаги, помещают на 30 мин. в резервуар с 227 *л* воды при 20°, а затем на 15 мин. на сито. Рис, содержащий 30% влаги, загружают в автоклав на 303 *л* и пропаривают 5 мин. паром (0,56 *атм* избыточного давления). Сушка риса, содержащего 34—35% влаги в сушилках с принудительной циркуляцией воздуха, нагретого до 60°, длится 30 мин.

А. Кононов

62561 П. Способ и устройство для непрерывного производства кондитерских изделий. Ямин (Verfahren und Vorrichtung zur kontinuerlichen Herstellung von Zuckerwaren. Jamin Hendrikus Petrus Cornelis) [C. Jamin N. V.]. Пат. ФРГ 936489, 15.12.55

Сырьевая смесь (помадная и присная и др.) с малым начальным содержанием влаги упаривается при прохождении по наклонному желобу, расположенному в ВЧ-поле. Рецептура смеси для карамельной массы в *кг*: сахарной пудры 40, патоки 24, воды 1,5 и необходимые кол-ва к-ты, эссенции и краски. Время прохождения массы по желобу 0,5 мин. Конечная т-ра массы ~ 152°. Рецептура для кофейной карамельной массы (в *кг*): сахарной пудры 20, патоки 4, масла сливочного 3, кофейного экстракта 1, воды 1,5. Время уваривания массы 0,5 мин., конечная т-ра массы ~ 155°. Длина желоба 700 *мм*, ширина 40 *мм* и высота 50 *мм*. Производительность ~ 25 *кг/час*. Мощность генератора ВЧ-тока 4 *квт*, напряжение 300 *в*, частота 25 *Мгц*.

З. Сергеева

62562 П. Способ производства кондитерских изделий. Хорват (Method of forming a confection and the resulting product. Horvath Artemy A.). Пат. США 2740720, 3.04.56

Патентуется способ произ-ва легко усваиваемых и медленно тающих во рту кондитерских изделий. Белковый остаток сои, подвергнутой экстракции ⩾ 95% этанолом (при т-ре близкой к т. кип.), подвергают набуханию в воде, смешивают при измельчении со спирт. р-ром равного по весу кол-ва лецитина и, удалив жидкость, получают комплекс лецитина с белком. Этот комплекс вводят в сахарную основу с pH 5—6,5, содержащую шоколад, и нагревают до 104—121°.

В. Никифорова

62563 П. Сахарный полуфабрикат (Sugar topping) [General Foods Corp.]. Австрал. пат. 200997, 22.03.56

Состав для применения в качестве компонента взбитого сахарного полуфабриката содержит водорастворимый алкиловый эфир целлюлозы и сахар.

Г. Новоселова

62564 П. Регулирование вязкости альгинатами. Роленд (Controlling the viscosity of alginate dispersions. Roland Charles T.) [Hall Lab., Inc.]. Канадск. пат. 510157, 15.02.55

Патентуется сироп для приготовления шоколадного молочного продукта, содержащий водн. суспензию шоколада, водорастворимую соль альгиновой к-ты и тяжелого металла в р-ре обезвоженного фосфата щел. металла. Вязкий кол. р-р обладает свойством повышать вязкость продукта.

С. Светов

62565 П. Способ производства суррогата с запахом, близким к натуральному кофе. Шольц (Sposób wytwarzania namiaski kawowej o aromacie zbliżonym do kawy prawdziwej. Scholtz Gustaw). Польск. пат. 36424, 10.12.54

Способ основан на насыщении, при помощи компрессора, сухого, молотого суррогата парами эфирных масел, выделяющихся из кофейных зерен при обжарке. Суррогат, смешанный в любом соотношении с натуральным кофе, приобретает кроме запаха и его вкус.

З. Фабинский

62566 П. Способ обработки табака и изготовления табачных изделий. Франкенбург, Гарбо (Sätt att framställa en tobaksprodukt samt sålunda framställd produkt. Frankenburg W. G., Garbo P. W.) [General Cigar Co. Inc.]. Шведск. пат. 147485, 26.10.54

Смешивают 1 вес. ч. молотого сухого табака с 2—6 вес. ч. водн. р-ра водорастворимого производного целлюлозы. Полученную пасту вальцуют и сушат. Производное целлюлозы не должно ухудшать органолептич. свойств табака и должно обеспечивать вязкость ⩾ 1500 *спуаз* при растворении ⩽ 1 вес. ч. этого производного в 100 вес. ч. воды при 25°.

Л. Кондратьева

62567 П. Производство основы для приготовления густых соусов. Поттер (Manufacture of a base-material for thick sauces. Potter R. S.) [Evans & Co. (Hereford and Devon), Ltd W.]. Англ. пат. 732983, 6.07.55

Для получения из яблочных выжимок основы для произ-ва густых соусов свежие или высушенные яблочные выжимки кипятят в р-ре соды при pH 8,5—11, тонко измельчают, превращая в равномерную суспензию; подкисляют соляной к-той до pH 2,5—4,5. Полученный продукт может быть законсервирован сернистой к-той.

Т. Сабурова

См. также: Общие вопросы: стерилизация облучением 20039Бх; действие гамма-излучений на витамины в пищ. продуктах 19845Бх. Хим. добавки 20671Бх. Методы исследования: определение свинца 60843. Зерно: питательная ценность кукурузы 20689Бх; фасоли 20683Бх; соевых бобов 20162Бх, 20180Бх; влияние крупности и консистенции зерна на технологич. свойства 20710Бх. Мука: хлебопекарные свойства 20713Бх; определение липидов 19665Бх. Плоды и овощи: витамин Е в плодах перца 20179Бх; витамин С в винограде 20714Бх; качество ягод смородины 20198Бх Полифенольные в-ва какао-бобов 20197Бх. Молочные продукты: обнаружение сахарозы в молоке 60916; витамин С в масле 20716Бх; определение диацетила в масле 62306. Табак: состав листьев табака 20144Бх; летучие органич. к-ты табачного дыма 60903. Пищевые душистые в-ва 61928. Вода для пищ. пром-сти 61359, 61360. Сточные воды пищ. пром-сти 61385. Коррозия консервных банок 60623. Упаковка: полиэтилен в пищ. пром-сти 61994

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

62568. О ферментативном распаде коллагена и кожи. Штатер (Zur Frage des enzymatischen Abbaues von Kollagen und Leder. Stather F.), Leder, 1956, 7, № 7, 187—188 (нем.)

Ответ на статью Густавсона. См. РЖХим, 1957, 59646. И. Э.

62569. Экономическое значение кожевенной промышленности. Сен (Economic importance of the leather industry. Sen Sanjoy), Tanner, 1956, **11**, № 2, 27—29 (англ.)

Приведены данные о кол-ве рабочих, занятых в кожевенной пром-сти, и о кол-ве выпускаемой продукции. Кратко описаны основные методы обработки кож и их критич. оценка. З. Лебедева

62570. Изучение проблемы консервирования стриженой овчины. Прайс (Studij problema konzerviranja ovčjih šišanih koža. Prajs Tibor), Koža i obuća, 1956, 5, № 6, 213—214 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем).

Большой процент отдушистости лицевого слоя мелких кож, консервированных сушкой (25—30%), заставляет искать причины этого порока в плохой консервировке кож. Намечены пути исследования проблемы консервирования, в частности некоторых консервирующих средств, а также влияния лучшего удаления подкожной клетчатки. З. Лебедева

62571. Изучение условий золения. Влияние температуры. Лассерр (Étude des conditions de pelanage. Influence de la température. Lasserre R.), Bull. Assoc. franç. chemistes inds cuir, 1956, **18**, № 7, 147—173 (франц.)

Исследовано влияние т-ры на золение в р-рах Na_2S и в известковых зольниках с добавлением As_2S_3 и диметиламина. Золение в р-рах Na_2S низких конц-ий (1—2 *г/л*) может применяться при необходимости сохранения шерсти, но при т-ре не свыше 20°. При повышенной конц-ии Na_2S (5 *г/л* и выше) обезволашивание идет быстрее, а при повышенной т-ре теряется меньше гольевого в-ва, чем при более длительном золении и при пониженной щелочности р-ра. Известковый зольник с добавкой As_2S_3, в котором образуется $Ca(SH)_2$, несколько ускоряет обезволашивание по сравнению с чисто известковым, но обезволашивает медленнее, чем зольник с добавкой NaHS. Низкая щелочность мышьякового зольника позволяет повышать т-ру до 30°. В зольнике с добавкой диметиламина обезволашивающее действие увеличивается с повышением т-ры до 30°, но мало ускоряется с увеличением дозировки диметиламина. Преимуществом As_2S_3 и диметиламина является мягкое действие зольника и получение нежного лицевого слоя. Для ускорения обезволашивающего действия активных зольников (известь — Na_2S и известь — NaHS) следует повышать т-ру до 25°, а для менее активных (известь — As_2S_3 и известь — диметиламин) до 30°. Одновременно можно снижать конц-ию обезволашивающих в-в. Начало см. РЖХим, 1957, 56526. М. Люксембург

62572. Дубление желатины хромовыми квасцами. II. Фиксация солей хрома желатиной. Вене, Пурадье (Tannage de la gélatine par l'alun de chrome. II. Fixation du chrome sur la gélatine. Venet Anne-Marie, m-lle, Pouradier Jacques), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1336—1341 (франц.)

Навеску желатины после набухания в бидистил. воде обрабатывали титрованным р-ром хромовых квасцов при определенном pH в термостате при 40° в течение 24 час. Желатину коагулировали вливанием р-ра в спирт (95°). Образовавшиеся хлопья полностью отмывали от несвязанных компонентов 50%-ным спиртом. Исследовано влияние конц-ии солей хрома в остаточной ванне, pH р-ра, конц-ии желатины в р-ре. В полученных образцах определяли содержание связанных солей хрома и связанного сульфата. В широком интервале pH на два связанных атома хрома приходится одна связанная группа сульфата. Соединения хрома образуют мостики между активными группами одной и той же молекулы или двух различных молекул желатины. При основных хромовых комплексах в р-ции участвуют кислотные группы, а при более высоких pH, когда в р-ре присутствуют нейтр. и анионные комплексы в р-цию могут вступать другие группы желатины. Начало см. РЖХим, 1956, 63779. И. Этингоф

62573. Дубление солями циркония. VII. Применение нерастворимых соединений циркония. Сомервилл Рау (Zirconium tannage. VII. Direct utilization of insoluble zirconium derivatives. Somerville Ian C., Rau William J.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1956, **51**, № 10, 542—554. Discuss., 554—555 (англ.)

Описаны опыты по дублению нерастворимыми соединениями циркония (напр., $ZrO_2 \cdot 25H_2O$, основным цирконилкарбонатом и др.). Если обработать голье в присутствии серной к-ты и нейтр. соли этими соединениями циркония, то можно получить выдубленную кожу с т-рой сваривания 94—96°. Лучшие результаты показал Na_2ZrSiO_5 (I), который может быть легко получен из циркониевой руды сплавлением с содой. Проведено производственное испытание I при дублении разного вида легкого голья. Все опыты дали положительные результаты. I может быть применен и в сочетании с солями хрома. С. Бреслер.

62574. Изучение дубления эпоксидной смолой. Свойства выдубленной кожи. Кларк, Гаррис, Филакьоне (Tanning studies with an epoxy resin. Preliminary evaluation of the leather. Clarke I. D., Harris E. H., Jr, Filachione E. M.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1956, 51, № 11, 574—583 (англ.)

Приведены физ.-мех. и хим. показатели кож, выдубленных эпоксидной смолой «Epon 562», а также сравнительные данные для образцов хромового, растительного и хром-растительного дубления и для недубленого, обезвоженного ацетоном голья. Прирост веса и толщины и уменьшение площади соответствуют хромовому дублению; удлинение и предел прочности при растяжении меньше, а прочность лицевого слоя такая же, как и при остальных видах дубления. Образцы, выдубленные эпоксидной смолой, имели т-ру сваривания 85°, причем сваривание их обратимо. Свойства этих образцов не изменялись после додубливания хромовыми солями или растительными дубителями, а также после одноминутного кипячения в воде. З. Лебедева

62575. Выработка велюров из хромовых кож. Кутовский М. Я., Легкая пром-сть, 1956, № 11, 43—46

Разработана методика выработки велюров улучшенного качества. Для устранения пятнистости велюра предложено после шлифования дополнительно хромировать кожу. Введение ализаринового масла в кожу способствует равномерному окрашиванию бахтармы. Равномерность крашения зависит также от способа крашения и подбора красителей. Для равномерного крашения нельзя допускать «лестниц» и «уступов» при строжке и шлифовании, так как они резко выделяются после крашения. Шлифовать велюры целесообразно перед растяжкой на рамах. Чтобы уменьшить засаливание бахтармы, обрабатывают кожи перед

крашением ОП-10 при 60°. Хороший результат дало применение нитропокрывного крашения. Нитрокраску наносят два раза, с подъемом и укладкой ворса жесткими щетками перед каждым покрытием. Р. Колчина

62576. Крашение кожи распылением или щеткой. **Гейстер** (The spray or brush dyeing of leather. Geister C. H.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1956, **51**, № 10, 523—526 (англ.)

Дополнительное крашение кожи распылением или щеткой применяется для отделки кож с натуральным или искусств. лицевым слоем, а также для исправления оттенков велюра. Лучший эффект достигается при достаточно глубоком предварительном крашении кожи. Растворимость и прокрашивающую способность красителей улучшают добавлением аммиака, органич. р-рителей, смешивающихся с водой, смачивателей и диспергаторов. После глубокого прокрашивания на кожу наносят распылением несколько слоев покрытий, содержащих 20—35% термопластичной смолы (типа акриловой или метакриловой) в виде эмульсии и 15—30% органич. или неорганич. пигментов. Для оживления цвета добавляют 1% водорастворимых красителей. Эти покрывные краски после горячего прессования дают гладкую однородную пленку. З. Лебедева

62577. Сообщение комиссии по крашению кож Объединения химиков-кожевников. **Васмут** (Bericht der VGCT-Komission für Lederfärberei. Waßmuth F.), Leder, 1956, 7, № 9, 233—234 (нем.)

Комиссия предлагает три метода испытания красителей для кож, касающихся устойчивости анионных красителей к жесткости воды, их растворимости в дистил. воде при 60 и 20° и интенсивности окрашивания протравленной шерсти экстрактами красящих в-в растительного происхождения. З. Лебедева

62578. «О барабанном и покрывном крашении кожи». **Гольбрайх К., Ларшин П.,** Легкая пром-сть, 1956, № 12, 29—30

Критика статьи Г. М. Павлова (см. РЖХим 1957, 33118) по вопросу о необходимости барабанного крашения кожи перед покрывным крашением. Высказано мнение, что барабанное крашение необходимо и что нужно добиться более глубокого прокраса кожи со стороны лицевой поверхности. Указано, что рекомендуемое Г.М.Павловым шлифование лицевого слоя кожи перед покрывным крашением для повышения адгезии покрывной пленки нецелесообразно. О. Матвеева

62579. Изучение восков, применяемых в производстве кожи и вспомогательных продуктов. II. **Чамис** (Ceruri folosite în industria de pielărie şi produse auxiliare (II). Ceamis M.), Ind. usoara, 1956, **3**, № 6, 233—239 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрено происхождение, способы выделения и очистки, физ.-хим. свойства и область применения восков (В) минер. происхождения: озокерита, парафина, В-монтан, нефтяного В (петролатума). Приведены свойства отдельных синтетич. В. Подробно описаны способы применения минер. В для приготовления смазок, необходимых для сохранения кожи и кожаных изделий. Часть I см. РЖХим, 1957, 14063. Г. Маркус

62580. Методы оценки и испытания стелечной кожи. **Манн, Стейнер** (Evaluation of insole leathers. Mann Charles W., Steiner Edward T.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1956, **51**, № 6, 304—320 (англ.)

В опытной носке были испытаны стельки различных видов растительного и комбинированного дубления и спец. обработок, улучшающих их эксплуатационные свойства. Лучшие результаты во всех опытах показали стельки хромрастительного дубления. Алюминиевое додубливание кож растительного дубления дает неодинаковые результаты в различных опытах. Додубливание формальдегидом повышает устойчивость стелек. Обработка парами формальдегида менее эффективна. Варианты чисто растительного дубления мало различаются между собой. Обычные лабор. показатели испытания стелек не коррелируются с результатами опытных носок. И. Этингоф

62581. Определение влагосодержания кож реконструированным электровлагомером ЦНИИМОД-2. **Смелков К. Н., Суворова В. П., Шенберг-Маргулис М. Г.,** Легкая пром-сть, 1957, №2, 50—52

Предложено для определения влажности кож пользоваться электровлагомером. Поскольку содержание влаги в коже не должно превышать 16%, целесообразно использовать электровлагомер ЦНИИМОД-2, предназначенный для определения влажности древесины в пределах 8—30% с точностью ±0,5%. Поскольку высота контактных штырей в нем превышает толщину кож, прибор реконструировали, заменив зажимный контакт и изменив размеры и форму рычага. Путем параллельных определений влажности названным прибором и весовым методом выведены поправочные коэф. и составлены справочные таблицы, облегчающие определение. Определение содержания влаги производится на целых кожах, непосредственно в цехах. Это экономит значительное кол-во кожи, ускорчет определение, освобождает много лабор. оборудования. Кроме того, можно определять влагосодержание каждой кожи и судить о равномерности проведения того или другого технологич. процесса. Р. Колчина

62582. Дифференциальные измерения цвета фотоколориметром. **Даунс** (A note on differential measurements with a photoelectric colorimeter. Downs F. E.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1956, **40**, № 7, 240—241 (англ.)

Измерения цвета образцов кожи производятся при помощи трех фильтров X, Y и Z. По одному из них производится настройка прибора таким образом, что отклонение стрелки гальванометра равнялось 100, затем определяют отклонения с каждым из двух других фильтров. Приведены примеры подсчета величин, характеризующих цвет кожи. Е. Лившиц

62583. Структура сульфитных хромовых комплексов. **Эрдман** (Konstitutionsermittlung an Sulfitochromkomplexen. Erdmann H.), Leder, 1956, 7, № 8, 198—206 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Проведено кондуктометрич. титрование HCl и NaOH р-ров гексаквохлоридов и сульфатов хрома, к которым были прибавлены 0—8 *экв* Na_2SO_3 на 1 *экв* Cr. Результаты кондуктометрич. титрования к-той не позволили сделать какие-либо выводы о строении сульфитных хромовых комплексов. Титрование щелочью показало, что прибавление Na_2SO_3 (1—3 *экв*) ведет к буффированию р-ра хромовой соли. Конечная точка титрования смещается влево с увеличением кол-ва сульфита. С увеличением кол-ва сульфита в р-ре, устойчивость комплекса к щелочи увеличивается. Если к р-ру сульфитного хромового комплекса прибавить H_2O_2 и затем титровать NaOH, то р-р будет иметь значительно более высокую электропроводность вследствие того, что вместо слабо диссоциированных ионов избыточного бисульфита образуются полностью диссоциированные ионы бисульфата. Это дает возможность определить кол-во сульфита, не вошедшего во внутреннюю сферу хромового комплекса. Сравнение сульфитных комплексов с сульфатными показывает, что принцип строения их аналогичен. При подщелачивании сульфитных хромовых комплексов можно получить в р-ре многоядерные сульфитополиоснования определенного состава и размера частиц. С. Бреслер

62584. Исследование эфедры. Сообщение I. Дубильные вещества и кислоты пустынной эфедры (Ephedra intermedia Schrenk et C. A Mey). **Чумбалов**

Т. К., Тараскина К. В., Уч. зап. Казахск. ун-та, 1956, 22, 99—102

Изучение комплексного использования эфедры для нужд фармацевтич. и кожевенной пром-сти представляет значительный интерес. Проведено изучение дубильных в-в и к-т пустынной эфедры, перерабатываемой химико-фармацевтич. з-дами. В травянистой части эфедры содержится значительное кол-во таннидов (Т). Выделение Т без значительного их изменения происходит при обработке эфедры водой при 50° и высаливании Т поваренной солью. В продуктах гидролиза Т обнаружен флобафен и редуцирующий сахар. При щел. расщеплении флобафена получен пирокатехин. Это указывает на принадлежность Т эфедры к конденсированному (пирокатехиновому) ряду. Кроме того, в эфедре найдена бензойная к-та в свободном и связанном виде, а также обнаружены в небольшом кол-ве фенолы.
Р. Колчина

62585. **О наличии *d*-катехина в коре дуба и благородного каштана. Майер, Бауни** (Über das Vorkommen von *d*-Catechin in den Rinden der Eiche und Edelkastanie. Mayer W., Bauni G.), Leder, 1956, 7, № 2, 33—35 (нем.)

Из свежей дубовой и каштановой коры был изолирован *d*-катехин с выходом ~0,1%. Описаны условия экстракции ацетоном и хлороформом и способы исследования: хроматография на бумаге и разделение хроматографией на колонке из влажного силикагеля.
П. Френкель

62586. **Разрушение таннидов при химической окорке дуба. Биб, Роджерс, Хаппич, Симмонс** (Destruction of tannin during chemical debarking of oak trees. Beebe C. W., Rogers J. S., Happich M. L., Simmons F. C.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1956, 51, № 6, 266—270 (англ.)

Снятие коры дуба путем кольцевания и обработки мышьяковистокислым натрием приводит к потере 50% таннидов в коре после выветривания в течение года. Одно кольцевание с последующим выветриванием изменяет содержание таннидов, причем потери колеблются от 8 до 50%. Предполагается, что потери не связаны с хим. природой используемого реагента и всякое другое в-во, способствующее легкому отделению коры, приведет к разрушению таннидов. П. Френкель

62587. **О связи между химическим строением ароматических синтанов и их дубящим действием. Сучитулеску** (Concepţii noi despre relaţiile dintre structura chimică a sintanilor aromatici şi activitatea lor tanantă. Suciţulescu N. G.), Ind. usoara, 1956, 3, № 12, 483—490 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрено влияние степени сульфонирования и конденсации, а также влияние фенольных ОН-групп на дубящие свойства синтанов. Чем больше степень сульфонирования, тем меньше дубящее действие синтана. Повышение до определенного предела степени конденсации увеличивает дубящее действие. Природа и положение заместителей влияют на дубящее действие синтанов.
О. М.

62588. **Производство и анализ клея и желатины. Винтер** (Colas y gelatinas. Su elaboracion y análisis. Winter Juan), Industria y química, 1955, 17, № 4, 197—201, 223 (исп.)

Кратко рассмотрены методы получения клея и желатины из костей и из шкуры, а также их физ.-хим. показатели.
З. Бобырь

62589. **Использование чешуи кильки и обезжиренного бульона для приготовления клея. Чекалин П. М.,** Рыбн. х-во, 1957, № 2, 49—50

Описаны опыты по варке клея из отработанной патовой килечной чешуи, которая считалась непригодной для клееварения. Выход клея составляет 6—10% от веса чешуи, вязкость ~2° Э при сухом остатке 35%. Клей пригоден для малярных, картонажных и столярных работ.
О. Матвеева

62590. **Применение сульфитно-белкового клея для клейки фанеры. Володина О. Д.,** Деревообрабат. пром-сть, 1956, № 7, 21—23

При произ-ве рядовой ольховой фанеры марки ФБ применен с положительными результатами белковый клей следующего состава (в вес. ч.): кормовые белковые дрожжи (выпускаемые гидролизными и сульфитно-спиртовыми з-дами) 52,8; альбумин 25; казеин 22,2; известковое тесто 18,8; вода 621,4. Расход клея на 1 $м^2$ клеевой поверхности составляет 170—180 *г* (при толщине шпона 1,5 *мм*). Применение кормовых дрожжей экономит казеин и значительно удешевляет стоимость продукции.
Л. Песин

62591. **Значение влагопроницаемости высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи. Павлов С. А., Лорант И.,** Легкая пром-сть, 1957, № 2, 36—39

Для определения влагопроницаемости пленок высокомолекулярных соединений (ВС) сконструирован и изготовлен прибор, с помощью которого изучались ВС различного хим. характера. Установлено, что наибольшей влагопроницаемостью обладают гидрофильные ВС. Однако применение их при изготовлении искусств. кожи для верха обуви дало отрицательные результаты в отношении гигиенич. свойств; это объясняется высокой относительной влажностью воздуха над этими пленками, что вызывает ощущение влажности ноги в обуви. Необходимые гигиенич. свойства может обеспечить пористая пленочная система из гидрофильного ВС, которое не набухает в процессе влагопроницаемости. Возможно, что достижению оптимума влагопроницаемости будет способствовать получение трехмерных структур гидрофильных ВС с редкими, но достаточно длинными межмолекулярными связями. Р. Колчина

62592. **Пластификация нитроцеллюлозы бутадиеннитрильными сополимерами. Калинина Л. Е.,** Легкая пром-сть, 1956, № 12, 24—27

Исследовано пластифицирующее действие бутадиеннитрильных сополимеров на нитроцеллюлозу, применяемую для получения технич. тканей с нитроцеллюлозным покрытием. Установлена возможность применения бутадиеннитрильных сополимеров, содержащих не менее 26% полярных групп, в качестве пластификаторов для нитроцеллюлозы. Изучались также зависимости величин разрывного удлинения, энергии упругости и падения напряжения нитроцеллюлозных пленок от содержания в них бутадиеннитрильных сополимеров и установлены закономерности изменения этих величин. Изготовлена опытная партия переплетного дермантина спец. назначения с полной заменой низкомолекулярного пластификатора высокомолекулярным. Физ.-мех. испытания этого материала показали хорошие результаты.
Р. Колчина

62593 С. **Шевро из шкур собаки** (Şevro de canine). Стандарт РНР, STAS; 5234; 1956 (рум).

62594 С. **Клей из шкуры** (Clei de piele). Стандарт РНР, STAS, 89; 1956 (рум).

62595 П. **Способ уменьшения набухания отмочных и промытых шкур. Гримм** (Verfahren zur Verringerung der Schwellung von geweichten und ausgewaschenen tierischen Rohhäuten. Grimm Otto) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 944454, 14.06.56

Излишнее набухание в щел. зольниках можно предупредить, если шкуры после отмоки и промывки перед золением обработать нейтр. солями, напр. хлоридами Na, Ca, K, NH_4, Mg, формиатом Na, ацетатом аммония. Пример: консервированные солью шкуры телят после обычной отмоки и промывки обрабатывают в ба-

рабане 300% воды и 3% $MgCl_2$ в течение 1 часа, после чего производят золение обычным образом.

И. Этингоф

62596 П. Жирующее средство для волокнистых материалов. Ортнер, Плац (Fettungsmittel für Materialien faseriger Struktur. Orthner Ludwig, Platz Carl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Bruning]. Пат. ФРГ 942889, 9.05.56

Продукты, заменяющие жиры в кожевенной и текстильной пром-сти, получают хлорированием алифатич. неразветвленных или мало разветвленных углеводородов с числом атомов $C \geqslant 8$, получаемых гидрированием угля или окиси углерода. Пример. Смесь углеводородов, полученную гидрированием окиси углерода при небольшом давлении и перегоняющуюся при 240—360°, хлорируют, причем т-ра повышается до 90—100°. При этой т-ре хлорируют до уд. в. 1,01 (60°). Продукт р-ции перемешивают с р-ром соды в течение 3 час. при 70—80° и промывают водой до нейтр. р-ции. Получают слегка желтое масло, содержащее 40% хлора, уд. в. 1,1 при 20° и вязкостью 85 *спуаз*. Жировая смесь для мостовья составляется из равных частей сала, дегры и полученного продукта. Смесь хорошо и равномерно проникает в кожу. Можно также исходить из сульфохлорированного углеводорода. Продукт сульфохлорирования указанной выше смеси углеводородов содержит 15—20% неизмененных и хлорированных углеводородов. При омылении этого продукта неомыляемые отделяются. Полученное масло хлорируют до содержания 40% Cl и применяют для жирования кож, как указано выше.

И. Этингоф

62597 П. Способ получения соединения таннина с борной кислотой. Екель (Verfahren zur Herstellung einer Tannin-Borsäure-Verbindung. Jekel Otto Ch.) Швейц. пат. 306653, 1.07.55 [Leder, 1956, 7, № 4, 94 (нем.)]

Таннин (I) и борная к-та (II) реагируют между собой в смешанном р-рителе, способном растворять каждый из компонентов и состоящем, напр., из низшей карбоновой к-ты, ее эфира, соответствующего спирта и воды в таком соотношении, при котором между составными частями р-рителя существует хим. равновесие. Образующиеся соединения I и II могут сохраняться в таком р-ре неограниченно долгое время и к нему могут быть добавлены бактерицидные, инсектицидные, смягчающие, водоотталкивающие и красящие в-ва. Для выделения этого соединения в твердом виде достаточно дать испариться (при некотором стоянии, при ~20°) простейшему из компонентов р-рителя. Осадок очищают кристаллизацией и получают в-во состава (в %): C 46,5, H 2,4, O 36,9, содержащее 14,2% II, растворимое в воде и спирте и обладающее хорошими дубящими свойствами.

А. Травин

62598 П. Дубитель в твердой или порошкообразной форме. Шультхейс, Дельфс (Gerbmittel in fester oder pulveriger Form. Schultheis Heinz, Delfs Detlef) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 941681, 19.04.56

Предложено применение твердых водорастворимых недубящих ароматич. поликарбоновых к-т, которые не образуют нерастворимых кальциевых солей, в свободной или частично нейтрализованной форме в качестве добавок к твердым синтетич. или растительным дубильным материалам для получения дубителей в твердой или порошкообразной форме. Поликарбоновые к-ты представляют собой промежуточные или конечные продукты окисления ископаемых или обугленных растительных материалов, напр., бензол-1,2,3- и -1,2,4-трикарбоновые к-ты, бензолтетра-, -пента- и -гексакарбоновые к-ты. Пример. 90 *г* высушенного и превращенного в аммонийные соли продукта конденсации *n*-диоксидифенилсульфона, серной к-ты и формальдегида смешивают с 10 *г* бензол-1,2,3,5-тетракарбоновой к-ты (I) и смесь размалывают ~2 час. в шаровой мельнице. Получают тонкий светлый порошок, легко растворяющийся в воде при pH ~2,8—3,0; он имеет кислотное число ~85 и при дублении дает белую кожу хорошей полноты. Вместо I можно применять также одинаковые кол-ва бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой к-ты, бензол-1,2,3-трикарбоновой к-ты или бензол-1,2,4-трикарбоновой к-ты.

П. Френкель

62599 П. Процесс обработки белков щелочью и кислородом. Вольф (Process of modifying proteins by alkali and oxygen. Wolff Hans) [A. E. Staley Manufacturing Co.]. Канадск. пат. 512789, 10.05.55

Белок обрабатывают водн. р-ром щел. реагента в атмосфере, содержащей газообразный кислород в процентной конц-ии, превышающей конц-ию его в воздухе (напр. >21 об.,%). Напр., водн. суспензию белка, имеющую pH > 10, нагревают при 50—100° в атмосфере, содержащей кислород в указанном кол-ве.

О. Матвеева

62600 П. Способ получения клеющих и связывающих веществ из дрожжей без химического воздействия. Холле (Verfahren zur Herstellung von Kleb- und Bindemitteln aus Hefe ohne Verwendung chemischer Abbaumittel. Holle Kurt) [Zellstoffabrik Waldhof]. Пат. ФРГ 943183, 17.05.56

Дрожжи любого вида высушивают до содержания ⩾90% сухих в-в и измельчают до получения частиц размера клетки (диам. <3 μ). Добавление к измельченным дрожжам (ИД) в-в, повышающих вязкость среды (напр., производных целлюлозы), способствует повышению их склеивающей способности. 100 *г* ИД способны прочно связать до 1200 *г* мела, вместо 220 *г* при других известных способах приготовления клея из дрожжей. Склеивающая способность ИД выше, чем технич. казеина. Пример: 1 *кг* дрожжей Торула высушивают до содержания в них 95% сухого в-ва и подвергают 5-дневной обработке в шаровой мельнице. При этом частицы дрожжей имеют диаметр <3 μ. 100 *г* дрожжей, подвергнутых такой обработке и смешанных с 400 *г* воды, достаточно для прочного связывания 1 *кг* мела; при добавлении к 100 *г* ИД 20 *г* гликолята целлюлозы и 400 *г* воды кол-во связываемого мела возрастает до 1,5 *кг*; при добавлении к 100 *г* ИД 5—10 *г* альгината натрия и 400 *г* воды, кол-во связываемого мела достигает 1,2 *кг*.

Г. Ошмян

62601 П. Жидкие белковые продукты (Liquid proteinaceous products) [P. S. Jewell J. G. T. King and Nutren Ltd]. Австрал. пат. 163160, 16.06.55

Пшеничную или ржаную муку обрабатывают в присутствии воды при 28—36° зараженной (засеянной) эмульсией, которую приготовляют в соответствии с австрал. пат. 153779 или 154037 (см. РЖХим, 1955, 3145) и применяют для расщепления клейковины, содержащейся в муке.

С. Светов

62602 П. Выделение изолейцина. Цутимуро, Цукагоси (イソロイシン精製方法。土屋義夫，塚越博），[味の素株式會社，Адзиносо кабусики кайся]. Японск. пат. 614, 3.02.55

Для выделения изолейцина (I) из смеси, содержащей лейцин (II), применяют 4-нитро-4′-метилдифениламиносульфокислоту (III), которая образует с I труднорастворимую сульфокислую соль 4-нитро-4′-метилдифениламино-2-изолейцина (IV), тогда как соль II с III более растворима. Способ дает хорошие результаты, когда смесь I и II содержит не менее 70—80% I; способ заключается в прибавлении Na-соли III и H_2SO_4 или HCl к водн. р-ру смеси I и II, выделении кристаллич. соли IV, из которой с помощью ионообменной смолы амберлит IR = 120 (V) или $BaCl_2$ освобождают III и выделяют чистый I с хорошим выходом. Пример: 33 *г* смеси I и II, содержащей 80% I и 20% II, растворяют

при нагревании в 1 *л* воды, прибавляют р-р 93 *г* Na-соли III в 950 *мл* воды и 50 *мл* 6 н. H_2SO_4, оставляют на несколько часов на холоду, получают 89 *г* желтых кристаллов IV, кристаллизуют дважды из 1 *л* воды, получают 80,5 *г* чистой IV, выход 91,5% по отношению к взятому I, т. пл. 190°; полученную IV растворяют в 7,2 *л* воды при нагревании, охлаждают до 30° и добавляют к 414 *г* V, сорбируют I, смолу промывают водой (из водн. р-ров регенерируют III), затем промывают 3,15 *л* 0,2 н. NH_4OH, концентрируют до 270 *мл*, прибавляют 800 *мл* спирта, получают 14,4 *г* I, маточный р-р концентрируют до 20 *мл*, прибавляют спирт, выделяют еще 3,6 *г* I, общий выход 18 *г* — 76,5%, $[\alpha]^{20} D+$ 40,7 (20% HCl). 75 *г* IV с т. пл. 188—190° растворяют в 3 *л* воды при нагревании, смешивают с 90 *мл* 2 н. р-ра $BaCl_2$, охлаждают, отфильтровывают Ва-соль III, фильтрат концентрируют до 500 *мл*, снова отделяют Ва-соль III, выпаривают досуха, нагревают с 100 *мл* абс. спирта, горячий р-р фильтруют и прибавляют к нему пиридин до pH 5, охлаждают, выпавшие кристаллы I перекристаллизовывают из абс. спирта, получают I, выход 51,7% по отношению к взятой IV, $[\alpha]^{20} D + 40,7$. Выделенную из опыта Ва-соль III (63,7 *г*, выход 99,2%) превращают в Na-соль III и снова используют.

В. Каратаев

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

62603. Бестоковое покрытие никелем. Фишлок (Electroless nickel plating. Fishlock D. J.), Prod. Finish, 1956, 9, № 9, 61—70 (англ.)

Сравниваются электролитич. и бестоковое (Kanigen-процесс) покрытие Ni. Последнее основано на каталитич. окислении гипофосфита до фосфата металлами VIII группы при pH 4—5 и т-ре 98—99° по следующей схеме:

$$H(H_2PO_2) \xrightarrow[\text{катализатор}]{-2H} HPO_2 (+ H_2O) \rightarrow H_2(HPO_3);$$

$$Ni^{2+} + (H_2PO_2)^- + H_2O \xrightarrow{\text{катализатор}} Ni + 2H^+ + H(HPO_3);$$

$$(H_2PO_2)^- + 3Ni^{3+} + 7H^+ \xrightarrow{\text{катализатор}} Ni_3P + 5H^+ + 2H_2O.$$

Восстановление Ni-ионов до металла происходит быстрее, чем р-ция получения Ni_3P. Поэтому окончательным покрытием является термообработанный сплав, содержащий 7—10% фосфора, имеющий аморфную структуру переохлажд. жидкости с очень небольшой пористостью. Этот сплав имеет такую же коррозионную стойкость, как и Ni при электролитич. покрытии. Этим способом могут быть покрыты как металлы, так и неметаллы. Cu и Ag требуют применения слабого электрич. тока, чтобы положить начало покрытия. При покрытии Al, нержавеющей стали и других подобных сплавов. требуется предварительная обработка поверхности. При покрытии неметаллов рекомендуется кратковременная обработка в кислом р-ре $PdCl_2$ (0,044% — 0,01% по Pd^{2+}). Приведена схема произ-ва. В. Иванов

62604. Свойства и различные возможные виды обработки алюминиевой фольги. Шнелль (Eigenschaften und Verarbeitungsmöglichkeiten von Aluminiumfolien. Schnell R.), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 4, Beilage 32—36 (нем.)

Обзор. Приведены методы поверхностной обработки алюминиевой фольги для придания ей газонепроницаемости и прочности: покрытие лаками и комбинирование с различными материалами (пластмассой, бумагой и т. п.). Библ. 5 назв. Л. Хилькевич

62605 П. Электропроводящая деталь. Гейзер (Electroconductive article. Gaiser Romey A.) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Пат. США 2741570, 10.04.56

Патентуется сочетание предназначенного для электронагрева прозрачного электропроводящего слоя (ПЭС) с уд. поверхностным сопротивлением (УПС) порядка 100 *ом* на одной стороне прозрачной пластины, образующей часть застекленной детали самолета (фонарь, козырек, кабины) и т. п., и ПЭС с УПС порядка 100 000 *ом* на противоположной стороне, служащего для снятия статич. зарядов. ПЭС состоит из окиси Sn, причем толщина слоя на обеих сторонах пластины одинакова. В. Шацкий

62606 П. Способ изготовления прокладок. Загорский, Загорский (Method of making gaskets. Zagorski J., Zagorski J., Jun.). Англ. пат. 725529, 2.03.55

Нити из асбеста, хлопка или другого волокнистого материала пропитывают неорганич. вяжущим в-вом (напр., жидким стеклом) или органич. вяжущим в-вом (напр., резиной, лаком) и наматывают на диск желаемых размеров. Готовое кольцо пропитывают смесью жидкого стекла или резины с графитом или тальковым порошком и окончательно формуют под давлением. Жидкое стекло может быть разбавлено р-ром формальдегида. Б. Левман

62607 П. Способ получения устойчивой пены из белковых веществ. Ландеккер (Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Schaumes aus Eiweißstoffen. Landecker Max). Пат. ФРГ 936080, 1.12.55

Способ заключается в том, что к белковому р-ру добавляется водн. р-р соединений тяжелых металлов, напр. основного ацетата Pb, и затем смесь сбивается в пену. Пример: в 50 *л* воды растворяется 1 *кг* белкового р-ра и к нему добавляется 10 *г* основного ацетата Pb, растворенного в необходимом кол-ве воды. Вначале прозрачный р-р мутнеет в результате выпадения коллоидального альбумината Pb и дает после сбивания плотную стойкую пену, которая применяется для изготовления пористых строительных деталей из пенобетона. Б. Энглин

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

62608. Защита стали от коррозии. Шамшула (Korrosionsschutz von Stahl. Schamschula R. A.), Maschinenwelt und Elektrotechnik, 1957, 12, № 1—2, 5—9 (нем.)

Обзор по защите от коррозии углеродистой стали легированием, металлич. и неметаллич. покрытиями, оксидированием, фосфатированием и т. п. Указываются области применения различных методов защиты. Библ. 30 назв. Ф. Сломянская

62609. Экономические проблемы коррозии в Индии. Бенегал (Economics of corrosion in India. Benegal U. K.), Indian Constr. News, 1956, 5, № 11, 45—47 (англ.)

62610. Конференция скандинавских стран в области коррозии. Тикканен (IVA :n korroosiojaoston konferenssi. Tikkanen M. H.), Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, 13, № 19, 626—627 (финск.; рез. англ.)

Информация о состоявшейся 7 ноября Конференции коррозионной секции Королевской шведской академии инженерных наук (IVA). Коррозионная секция, начиная с 1938 г., провела ряд длительных коррозионных испытаний, подробно изучила коррозию цветных металлов, разработала единую систему классификации степени коррозии и стандартные методы ускоренных коррозионных испытаний. В. Левинсон

62611. Коррозионное исследование углеродистой стали в сульфатных щелоках методами снятия поляризационных кривых и кривых потенциал — время. I. Теория, методы и обработка данных. Мюллер (Corrosion studies of carbon steel in alkaline pulping liquors by the potential-time and polarisation curve methods. I. Theory, methods, and selected results. Mueller W. A.), Canad. J. Technol., 1956, **34**, № 3, 162—181 (англ.)

Исследования скорости коррозии (СК) углеродистой стали в варочном щелоке сульфат-целлюлозного произ-ва методом снятия поляризационных кривых и кривых потенциал — время стали состава (в %): C 0,18, Mn 0,54, Si 0,245, P 0,015, S 0,035 в р-ре, содержавшем 100 *г* NaOH и 35 *г* Na_2S на 1 *л*, показали, что пассивированные образцы могут активироваться в результате простой промывки их водопроводной водой и что выдержка катодно-активированной стали на воздухе может вновь сделать ее пассивной. В пассивном состоянии потенциал стали лежит в интервале от —0,8 *в*, а в активном — от —1,0 до —1,15 *в* (по отношению к каломельному электроду). Проведенные испытания показали, что СК активного металла может в десятки раз превышать скорость коррозии пассивного металла. И. Левин

62612. Защитное электрохимическое действие катодных покрытий. Чернова Г. П., Альтовский Р. М., Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 6, 1030—1033

Изучение защитного действия тонких Pt- и Cu-покрытий (0,05—2 μ) с целью проверки возможности электрохим. защиты нержавеющих сталей марок 1Х13 (13% Cr) и 1Х18Н9 (18% Cr, 9% Ni) несплошным катодным покрытием вследствие наступления анодной пассивности в р-рах HCl и H_2SO_4 показало, что скорость коррозии (СК) этих сталей при очень малом кол-ве осажденной Pt и Cu увеличивается, а при определенном кол-ве металла покрытия СК резко падает. Чем ниже конц-ия H_2SO_4, тем меньше требуется осадить Pt и Cu, достаточных для наступления анодной пассивности стали; пассивация стали в случае Pt-покрытий достигается при меньшем ее кол-ве, чем в случае Cu-покрытий. В HCl (к-та) покрытия Pt и Cu усиливают СК стали, особенно Pt и при бóльшем ее кол-ве. Измерение потенциалов показало, что при определенном кол-ве положительного металла на поверхности стали потенциал ее сильно смещается в положительную область вследствие анодной пассивации, причем для этого необходимо определенное отношение поверхностей стали и положительного металла. В присутствии активирующих ионов анодная пассивация не наступает. При пассивации стали Cu становится анодом и растворяется, однако сталь остается в пассивном состоянии. Pt все время остается катодом. З. Соловьева

62613. Потускнение металлов. Хёйскенс (Le ternissement des métaux. Huyskens P.), Ind. chim. belge, 1956, **21**, № 11, 1171—1192 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Рассмотрен механизм образования на металлах пленок (П) при действии O_2, S и галогенов. Указывается, что скорость роста пористых П не зависит от их толщины, а плотных П обратно пропорциональна толщине. В отдельных случаях скорость роста П вначале очень большая со временем падает практически до нуля. В пористых П окислитель может через поры проникнуть до металла, причем скорость хим. р-ции определяет кинетику процесса. В случае плотных П р-ция может происходить лишь после диффузии (Д) ионов или электронов реакционноспособных в-в через П; это возможно в местах неплотностей ионной решетки П. В П достаточной толщины Д как самый медленный процесс в системе определяет скорость роста П. Константы Д можно определить, исходя из электронной и ионной проводимости. Так как в данном случае на движение ионов и электронов не влияет внешнее электрич. поле, то скорость Д зависит от хим. сродства р-ции, которое можно определить из значений э. д. с. соответствующего гальванич. элемента. Подсчитанные таким образом величины хорошо совпадают с эксперим. данными. В. Левинсон

62614. Анаэробная коррозия. Минчин (Anaerobic corrosion. Minchin L. T.), Coke and Gas, 1956, 18, № 211, 495—497, 504 (англ.)

Указывается, что анаэробная коррозия, которая появляется на стальных трубах, имеет точечный характер, а на чугунных трубах вызывает графитизацию. Это связано с сульфатовосстанавливающими бактериями *desulphovibrio desulphuricans*, почти всегда присутствующими в почве, но пассивными в окислительных условиях. Механизм действия этих бактерий сводится к тому, что сульфаты восстанавливаются до сульфидов, что ускоряет коррозионный процесс. Уничтожение или прекращение деятельности бактерий может быть осуществлено действием ряда в-в. Лабор. опыты показали, что сульфаты Cu (5 *мг/л*), хлористый Cr (15 *мг/л*), и хлористый Zn (20 *мг/л*) останавливают коррозию, вызванную сульфатовосстанавливающими бактериями. Коррозия подземных трубопроводов значительно усиливается при переменном появлении анаэробных и аэробных условий. Это практически часто имеет место при изменении высоты уровня грунтовых вод. В этих условиях при доступе кислорода на металл может действовать H_2SO_4. Присутствующие около трубы в почве свободная S и сульфиды S, окисляясь, дают H_2SO_4. Это окисление может быть результатом деятельности других бактерий *Thiobacillus thiooxidaanes*, которые могут функционировать при очень кислых условиях, вплоть до pH 0,8. В настоящее время еще нет общепринятых методов предупреждения анаэробной биокоррозии. Опытом удачной защиты является покрытие трубопровода каменноугольным пеком, а затем поверх него слоем алюмоцемента. Проверяются и другие покрытия, в частности спец. краски, содержащие селенаты и другие замедлители коррозии. Органич. ткани, применяемые для обмотки трубопроводов, не только быстро сгнивают, но также служат пищей для бактерий. Катодная защита может быть успешно применена для борьбы с биокоррозией, если миним. защитный потенциал принимается равным —0,95 *в*. В. Притула

62615. Щелочное растрескивание в паровых котлах. Джонс (Caustic cracking. Its occurrence in steam boilers. Jones D. D.), Corros. Technol., 1957, 4, № 2, 56—59 (англ.)

Изложены причины межкристаллитной коррозии металла паровых котлов, методика контроля и предотвращение коррозии. Отмечено, что такие повреждения чаще всего наблюдается при давл. 10,5—21 *ати*. А. Мамет

62616. Влияние азота на коррозионную стойкость высокохромистых сталей. Королев М. Л., Сб. статей Всес. заочн. политехн. ин-та, 1956, вып. 15, 3—22

Изучение влияния N на коррозионную стойкость высокохромистых сталей (ВС) марок 1Х13, Х17, Х28, 3Х13 в кипящей 55%-ной HNO_3 (I) показало, что вве-

дение в ВС, содержащую 13% Cr, 0,17% N замедляет процесс пассивации стали в I, однако величина электродного потенциала после образования окисной пленки не зависит от содержания N в стали. Введение в ВС, содержащую 13% Cr, до 0,3% C замедляет процесс пассивации стали значительно сильнее, чем введение N. Скорость коррозии (СК) ВС, содержащей 13% Cr в I несколько возрастает с увеличением содержания N в стали, особенно в начальный период. После образования окисной пленки СК сталей, содержащих N, практически не отличается от СК стали 1Х13, не содержащей N. СК стали, содержащие в ней 13% Cr, резко возрастает при увеличении содержания в ней C. Введение до 0,22% N в стали с 17% Cr и до 0,35—0,57% N в сталь с 27% Cr практически не влияет на СК этих сталей в I. Введение N в ВС с 13—28% Cr практически не влияет на скорость газовой коррозии в атмосферном воздухе при 900° М. Кристаль

62617. Коррозия водосточных и канализационных систем. Ла-Суса (Corrosion in water-flood and disposal systems. LaSusa C. D.), World Oil, 1955, 140, № 5, 242, 244—245 (англ).

Указывается, что присутствие в сточных водах бактерии *Desulforibrio desulfuricans* вызывает восстановление сульфат-иона до H_2S, вступающего во взаимодействие с Fe с образованием черного нерастворимого мелкодисперсного осадка FeS, закупоривающего поры в песке, вследствие чего затрудняется прохождение воды через песок в резервуар. Добавка к воде четвертичных аммонийных солей жирных аминов позволяет в значительной мере замедлить процесс восстановления сульфат-ионов. Эти новые бактерициды обладают поверхностноактивными свойствами. Механизм их действия заключается, вероятно, в адсорбции на поверхности бактериальной ячейки и влияния на обмен в-в. Особенно эффективное действие оказывают некоторые четвертичные соединения, полученные из первичных аминов, содержащих в алкильной цепи 12—18 атомов C. Хлориды диалкилдиметиламмония (вторичные, четвертичные производные) являются эффективными замедлителями коррозии (ЗК), но уступают в этом отношении первичным, четвертичным производным. Защитное действие ЗК превышает 95%. Полное прекращение деятельности бактерий наблюдалось при конц-ии ЗК в воде, равной 6 ч. на 1 млн. Испытания в различных условиях эксплуатации трубопроводов подтвердили эффективность действия ЗК. Е. Зарецкий

62618. Защита портового оборудования от коррозии. Накагава (港灣施設の防食。中川雅央)，金屬，Киндзоку, Metals, 1956, 26, № 11, 860—864 (японск.)

62619. Защита судов от коррозии. Накамура (船舶の防食。中村勇), 金屬, Киндзоку, Metals, 1956, 26, № 11, 843—848 (японск.)

62620. Защита от коррозии чугунного реактора, применяемого для получения фурфурола. Чжан Чэн-ци (采用鑄鉄鍋制造糠醛所遇腐蝕問題的防御研究，張承琦)，科學通報, Кэсюэ тунбао, 1957, № 1, 16—17 (кит.)

62621. Коррозия железнодорожных цистерн. Эксл, Ле-Февр (Contamination and corrosion in rail tank cars. Oechsle S. John, Jr, Le Fevre Kenneth G.), Corros. Technol., 1956, 3, № 12, 389—392 (англ.)

Вопрос о предупреждении загрязнения продуктами коррозии перевозимых агрессивных жидкостей в ж.-д. цистернах (Ц) и защите последних от коррозии только в незначительной степени решен путем применения Ц из алюминия и нержавеющей стали, поскольку высокая стоимость таких Ц сильно ограничивает их использование. В настоящее время из 174 000 Ц, работающих в США, только до 2% изготовлено из этих металлов. Более 17 000 Ц имеют внутризащитные покрытия или футеровки. При выборе защитного покрытия следует учитывать т-ру перевозимых продуктов, их абразивное действие и другие условия. Толщина покрытий обычно в пределах 0,152—0,38 *мм*. Из металлич. покрытий применяются Zn-, Al-, Sn- и из нержавеющей стали; Zn применяется для таких жидкостей, как глицерин, гликоли, нефти, ацетон, Al — для фталевого ангидрида, прозрачных лаков, а нержавеющая сталь — при транспорте окиси этилена, олово — при этилендиамине. Неопреновый латекс применяется там, где нужна высокая стойкость к щелочам, покрытия на основе виниловых соединений — в тех случаях, когда нужно надежно предупредить загрязнение перевозимого продукта (особенно в пищевой пром-сти), фенольные покрытия — там, где необходима высокая стойкость к органич. р-рителям и к-там. Для защиты Ц от коррозии годны также асфальтовые битумы, хлоркаучук, каменноугольные битумы, фурановые смолы и тиокол. Более толстые покрытия применяются, когда необходимо предупредить не только загрязнение продукта но и серьезную коррозию. Их толщина бывает $>0,38$ *мм*. Комбинированные покрытия обычно выполняются из металлич. слоя, нанесенного распылением, перекрытого сверху органич. слоем. Наиболее стойкую защиту дают футеровки. Футеровки наносятся на кислотостойком цементе и имеют толщину 1,52—25,4 *мм*. Одна из фирм применяет для обкладки Ц резину, неопрен и полихлорвинил. Наиболее надежна натуральная резина однако, она нестойка к таким окисляющим средам, как HNO_3 и конц. H_2SO_4. Неопрен достаточно стоек к окисляющим средам и имеет высокую стойкость к обычным неорганич. к-там и щелочам. В. Притула

62622. Борьба с коррозией сернистыми соединениями в каталитическом риформере. Ньюмейер, Шиллмоллер (Stopping sulfur corrosion in a catalytic reformer. Neumaier B. W., Schillmoller C. M.), Petrol. Engr, 1956, 28, № 13, C33—C34, C35—C36, C38 (англ.)

Рассматриваются вопросы коррозии оборудования в условиях каталитич. риформинга. Указывается, что в условиях действия H_2S, в присутствии H_2, при т-рах 371—510° и давл. >14 *кг/см*^{2} малохромистые стали, стойкие в условиях термич. и каталитич. крекинг-установок, оказались в данном процессе нестойкими. H_2S способствует образованию слоя продуктов коррозии, толщина которого зависит от конц-ии газа (H_2S) и т-ры. С увеличением указанного слоя скорость коррозии уменьшается. Действие водорода подобно высокотемпературному воздействию его на металл в установках синтеза аммиака и др. гидрогенизационных процессах. При этом имеет место обезуглероживание стали и межкристаллитная коррозия. Отмечается резкое уменьшение стойкости углеродистой стали при парц. давл. $H_2 \sim 14$ *кг/см*^{2}. Рассматривается влияние Cr на стойкость стали в условиях риформинга. Наилучшие результаты дают стали с 18% Cr и 8% Ni. Сталь с содержанием $\leqslant 9\%$ Cr обладает наихудшей коррозионной стойкостью в условиях высокотемпературной сульфидной коррозии. Сталь с 12% Cr корродирует примерно в 2 раза меньше низкохромистой стали при одних и тех же условиях. Для уменьшения содержания H_2S в рециркулирующем газе применяется промывка аминами. Для изготовления оборудования берут металлы и сплавы, которые обеспечивают коррозию $<1,27$ *мм* в год для емкостей и коммуникаций и $<0,76$ *мм/год* для теплообменников. Лучшие механич. свойства при одновременной стойкости позволяют применять стали с 1,5% Cr и 1,5% Mo для сосудов, теплообменников и трубопроводов. Для нагревателей предпочтительней сталь с 2,25% Cr и 1% Mo. Реактор делают из углеродистой стали со вкладышем из сплава 18—8 тип 347. При т-рах $<260°$

применяется углеродистая сталь. Реактор десульфуризатора покрывают также сплавом 18-8, тип. 347.
В. Притула

62623. **Коррозионные повреждения при бомбаже консервных банок и их простое распознавание посредством снятия отпечатков. Хутшенрёйтер** (Korrosionsschäden bei chemischen Bombagen und ihre Kenntlichmachung mit Hilfe eines einfachen Druckverfahrens. Hutschenreuter R.), Fischwaren — und Feinkostind., 1957, 29, № 3, 46—47 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 6887.

62624. **Антикоррозийная защита оборудования. Маркова З. Г., Краснлова А. В.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 8, 26

Описывается опыт применения антикоррозионных неметаллич. материалов для защиты резервуаров и оборудования в лесохим. пром-сти. Железные резервуары и тара для хранения формалина и метилового спирта были защищены изнутри перхлорвиниловой эмалью. Указывается, что после 2-месячной эксплуатации защищенных резервуаров и тары изменений в защитной пленке не обнаружено. Эффективен опыт применения сальниковой набивки для насосов вентилей и кранов. Набивка приготовляется из асбеста и пеньки, пропитанных р-ром полиизобутилена в парафине; срок службы набивок увеличился почти в 20 раз. Хорошие результаты достигнуты при применении винипласта на спуске формалина при т-рах до —43° и чугунных фаолитированных кранов в условиях кислой среды.
Г. Вашин

62625. **Коррозия аппаратуры и трубопроводов в канифольно-экстракционном цехе. Чудинов В. И., Нысенко Н.Т.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 8, 23—24

Причиной коррозии стальных аппаратов и трубопроводов в канифольно-экстракционном произ-ве является муравьиная и уксусная к-ты, содержащиеся в парах отдувки и «сушки щепы», флорентинных водах, а также в воде, соприкасающейся с обратным сливом и с мицеллой. Указанные к-ты конц-ии 0,012—0,087% при 155° вызывают коррозию горловины люков экстракторов в местах присоединения и сварки штуцеров, нижних крышек подогревателей, сборников, и т. д. Трубопроводы экстракционной батареи разрушаются через 1—2 года. Применение труб из нержавеющей стали марки Я1Т дало положительные результаты. Отмечается, что путем некоторых конструктивных изменений и применения нержавеющей стали в отдельных узлах (колпачки ректификационных колонн) удалось несколько удлинить срок службы аппаратов, однако надежной защиты всей аппаратуры канифольно-экстракционного произ-ва пока еще не найдено.
Г. Вашин

62626. **Изучение коррозии заклепок и ее предупреждение. Сигэмицу, Сакаэ** (船舶における鋲頭腐蝕の諸原因と船底塗料について。重満通剛, 榮幸雄), Кансай дзосэн-кёкайси, J. Kansai Soc. Naval Archit. Japan, 1956, № 83, 26—35 (японск.; рез. англ.)

Осмотром днищ ряда судов установлено, что заклепки подвергаются коррозии (К) чаще, чем другие детали. Характер К — электрохимический; отмечена также точечная К как следствие влияния блуждающих токов и в отдельных случаях бактериальная К. Водородная деполяризация с поверхности заклепок вызывает растрескивание лакового покрытия. На характер К влияют: качество и микроструктура стали, из которой изготовлены заклепки, качество лакового покрытия, а также внешние и внутренние напряжения. На эффективность защиты от К основное влияние оказывает процесс предварительной подготовки поверхности заклепок под окраску и технология окраски.
В. Левинсон

62627. **Изучение коррозии расширяет область применения легких сплавов. Финк** (Corrosion studies aid light metals. Fink Frederick W.), Corros. Technol., 1955, 2, № 12, 372—374 (англ.)

Рассматривается область применения и коррозионное поведение Al, Mg, Ti и их сплавов. Отмечается, что скорость коррозии Ti в морской воде не превышает 25 μ за 1250 лет. Несмотря на высокое сопротивление общей коррозии, Ti в условиях воздействия дымящей HNO_3 и напряжений склонен при перемешивании к взрывной р-ции. Приводятся данные по мировому произ-ву Al, Mg и Ti с 1920 по 1956 г. Указывается, что путем нанесения керамич. покрытий удалось значительно повысить сопротивление коррозии Al- и Mg-сплавов при действии дымовых газов. Рассматривается также возможность применения Mg и Mg-сплавов в условиях тропич. климата при контакте с пищевыми продуктами.
Е. Зарецкий

62628. **Проблемы коррозии канализационных сооружений. Колман** (Corrosion problems on sewageworks with particular reference to experience at the Esholt Sewage Works of Bradford Corporation. Collman R. V.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 1, 75—81. Discuss., 81—83 (англ.)

Рассмотрены вопросы коррозии оборудования для очистки сточных вод применительно к сооружениям в Эшолте. Дана оценка хим. стойкости в данных условиях различных конструкционных материалов, применявшихся ранее и вновь предложенных. Подчеркивается необходимость сопоставления затрат и эффекта, получаемого от увеличения срока службы оборудования.
А. Мамет

62629. **Коррозия и коррозионностойкие покрытия. Пейн** (Corrosion and corrosion resistant coatings. Payne J. H.), Inspection Engr, 1957, 21, № 1, 2—10 (англ.)

На основе обычных представлений об электрохим. коррозии рассмотрены методы антикоррозионной защиты с помощью катодных и анодных металлич. покрытий. Дается характеристика материалов для металлич. покрытий, наносимых посредством распыления (металлизация), и их некоторых свойств (пористость, защитные свойства, основа для последующей окраски и т. д.). Указаны практич. способы металлизации. А. Шаталов

62630. **Покрытия, полученные пламенным распылением металлов с помощью кислородо-ацетиленовой или кислородо-пропановой горелки. Коштье** (Note sur les recouvrements obtenus par métaux projetés à chaud au pistolet oxy-acétylénique ou oxy-propane. Cauchetier J.), Galvano, 1956, 25, № 239, 43—47 (франц.)

Рассматривается механизм сцепления металла покрытия, наносимого методом металлизации, с материалом основания в зависимости от твердости и т-ры распыляемого металла. Перечислены методы, способствующие увеличению сцепляемости покрытий. Приведены результаты коррозионных испытаний Zn-покрытий, наносимых указанным методом с последующей дополнительной окраской, в морской атмосфере и морской воде при переменном погружении.
Я. Матлис

62631. **Как цинковые покрытия замедляют атмосферную коррозию. Эллис** (How zinc coatings slow atmospheric corrosion. Ellis O. B.), Iron Age, 1955, 176, № 7, 79—81 (англ.)

Общие сведения о горячих Zn-покрытиях. Рассматриваются способы нанесения Zn-покрытий, свойства промежуточных слоев покрытия, цинкование в расплаве, содержащем добавку Al, влияние состава атмосферы на скорость коррозии.
Е. Зарецкий

62632. Горячее цинкование. Части II, III, IV, V. Имхофф (Hot dip galvanizing is a science. Parts II, III, IV, V. Imhoff Wallace G.), Wire and Wire Prod., 1955, **30**, № 3, 295—297; № 4, 437—439, 487—490; № 5, 553—556, 605; № 6, 681—683, 726 (англ.)

Изучение зависимости между продолжительностью выгрузки (ПВ) стальных образцов размером 150 × × 150 *мм* из ванны горячего цинкования и весом Zn-покрытия показало, что с увеличением ПВ образцов вес Zn-покрытия уменьшается. При ПВ, равной 15 сек., получались наиболее тонкие покрытия. Оптимальная ПВ находилась в пределах 15—60 сек., что соответствует скорости выгрузки ~0,9 *м/мин*. Увеличение скорости выгрузки приводит к непроизводительному расходу Zn. Проверка полученных данных в производственных условиях показала, что ПВ является одним из наиболее важных факторов, непосредственно влияющих на вес Zn-покрытия. Оптимальная ПВ (~15 сек.) меняется в зависимости от т-ры ванны и размеров покрываемых деталей. Образование Zn-покрытия связано с малым промежутком времени, недостаточным для стекания избытка Zn, а также с образованием сплава между Fe и избыточным Zn. Часть I см. РЖХим, 1956, 21347

Е. Зарецкий

62633. Предотвращение несмачивания поверхности стали при горячем лужении. Шевалье (Avoiding de-wetting of tin coatings. Chevalier C.), Tin and Uses, 1957, № 38, 4—5 (англ.)

Описаны различные способы подготовки поверхности стали перед горячим лужением. Наилучшие показатели получаются при травлении изделий в 20—50%-ном р-ре технич. HNO_3 (об.%) при 15—20°. Продолжительность травления — несколько секунд до 2 мин. После травления изделия промываются в проточной воде и затем погружаются на 1 мин. в 50%-ный р-р HCl (об.%) для удаления черного налета. Для получения хороших результатов необходимо соблюдать следующие условия: тщательно обезжиривать и очищать изделия перед травлением в к-те, точно контролировать продолжительность травления и активность HNO_3. Если время травления мало́, то может иметь место несмачивание поверхности стали оловом; при слишком длительном травлении поверхность становится шероховатой, и покрытие получается матовым. Накопление Fe в р-ре HNO_3 в большом кол-ве нежелательно, поэтому необходимо время от времени обновлять р-р частично или полностью.

П. Щиголев

62634. Основные характеристики сплава никель-фосфор. Штудлер (Les caractéristiques principales de l'alliage nickel-phosphore. Studler R.), Galvano, 1956, **25**, № 238, 36—38 (франц.)

Покрытие из сплава Ni-P получают путем каталитич. восстановления Ni-соли гипофосфитом Na в кислой среде. Состав покрытия 91,3% Ni и 8,7% P (спектрографически обнаруживаются следы Co, Al, Cu, Fe, Mn, Pb, Si, C, O_2, N, H_2). Ni-P имеет аморфную структуру, среднюю твердость 500 по Виккерсу, т-ру плавления 890°, пластичность — наибольшую, высокое сопротивление к истиранию, если при этом не повышается т-ра. Сцепляемость с покрываемой поверхностью исключительно высокая. Покрытие не имеет пор и не влияет на усталость стальной основы с низким содержанием C и на хрупкость ее. (H_2 не проникает в основной металл). Антикоррозионные свойства покрытия из сплава Ni-P выше, чем у электролитич. Ni.

З. Соловьева

62635. Фосфатирование на механических заводах. Лагард (Diverses applications de la phosphatation dans les fabrications mécaniques. Lagarde R.), Galvano, 1956, **25**, № 238, 34—36 (франц.)

Основные свойства и области применения фосфатных покрытий.

Я. Матлис

62636. Повышение сопротивления коррозии посредством химической обработки. Мени-де-Полен (L'amélioration de la résistance à la corrosion par procédés chimiques. Meynis de Paulin J.), Prat. inds méc., 1957, **40**, № 1, 16—18 (франц.)

Рассматриваются вопросы хим. обработки металлич. изделий и преимущества хим. никелирования перед гальваническим.

Е. Ляхович

62637. Оксидно-фосфатные покрытия как новый метод защиты железа и цинка от коррозии. Роггендорф (Oxyd-Phosphat-Überzüge als neuer Korrosionsschutz für Eisen und Zink. Roggendorf Wilhelm), Ind.-Anz., 1956, 78, № 14, 191—192 (нем.)

Общие сведения о фосфатировании Fe и Zn. Отмечается, что продолжительность фосфатирования, приводящего к образованию покрытия, содержащего как Fe_3O_4, так и фосфаты металла при т-ре 100° равна 30—40 мин. Рассматривается изменение цвета покрытия в зависимости от состава и состояния фосфатируемой поверхности. Нагрев фосфатированных деталей до 300—500° не приводит к изменению свойств полученного покрытия.

Е. Зарецкий

62638. Защита остекленного стального оборудования. Стейплс (How to care for glassed steel equipment. Staples B. G.), Plant Engng, 1956, **10**, № 12, 94—96 (англ.)

Указывается, что остекленные стальные аппараты обладают высокой коррозионной стойкостью, противостоят горячим к-там (кроме HF), щелочам в пределах pH 12 и не загрязняют полученный продукт посторонними примесями. Отмечается, что вследствие сравнительной хрупкости стеклянного покрытия эти аппараты нуждаются в особом уходе. Необходимо, чтобы аппарат квалифицированно обслуживался, не испытывал механич. перенапряжений в местах болтовых соединений, не имел резких термич. напряжений и др. Указывается, что очистка аппаратов от загрязнений должна производиться хим. способами.

С. Крашенинников

62639. Коррозионностойкие трубы и фильтры для колодцев. Гертнер (Korrosionsfeste Brunnenfilterrohre. Gärtner G.), Bohrtechnik-Brunnenbau, 1957, 8, № 4, 123—130 (нем.)

Описано применение коррозионностойких материалов (древесные пластики, пластмассы и др.) для изготовления труб и фильтров для колодцев. Указаны области применения и их прочностные свойства.

М. Кристаль

62640. О некоторых причинах разрушения антикоррозионного битумного покрытия. Беньковский В. Г., Богословская Т. М., Дризо Е. А., Тр. Ин-та нефти АН КазССР, 1956, **1**, 65—75

Исследование работы битумных защитных покрытий в дистил. воде показало, что влагопоглощение битума достигает за 35 дней 1%. Скорость растворения битума за тот же период 0,86%. Водоотдача набухших образцов составляет за время первых 20 час. ~57% поглощенной первоначально воды. В течение последующих 80 час. удаляется только всего 13%. После прекращения водоотдачи, что наступает примерно после 600 час. от начала сушки в битуме, еще остается 14,76% первоначально поглощенной воды. Набухание битума с прибавкой 15% каолина увеличивает набухание образцов почти в 2 раза, водоотдача набухшего образца за 358 час. примерно равна водоотдаче чистого битума. Вскрытие нефтепровода Гурьев — Орск, находившегося частично под катодной защитой, показало наличие трещин в битумном покрытии, заполненном серовато-белой массой; последняя состояла на 90% из соды. Это объясняется действием сульфатвосстанавливающих бактерий рода *Sprororibrio desulphuricaus*. Лабор. испытания показали заметное участие этих бактерий в нарушении адгезии битумного покрытия. Наложение

тока в продолжение 8 месяцев не показало подавления их жизнедеятельности в почве. Исследование действия на битумное покрытие 1 н. р-ра соды в течение 55 суток показало, что в р-р переходят серусодержащие соединения. Переход азотсодержащих в-в из битума в содовый р-р установить не удалось. Изучалась также проницаемость битумных мембран толщиной 0,8—3,5 *мм* в течение 180—214 суток. Опыты показали, что эти мембраны толщиной до 0,5 *мм* обладают проницаемостью 0,5 *кг/см²* в сутки. Пленки битума толщиной > 1 *мм* в течение 70 суток оставались непроницаемыми. Изучение электрохим. хлорирования битума на Fe- и Pb-электродах, а также на паре из Fe и чугуна показало заметное хлорирование битума с его разрушением. В других испытаниях была проверена возможность окисления битума выделяющимся на анодных участках кислородом Электрохимически окисленный битум больше растворялся в воде, чем первоначальный.

В. Притула

62641. **Некоторые причины коррозии и защита от нее.** Туресон (Några orsaker till korrosion samt korrosionsskydd. Thureson Lars),Tidn. byggnadskonst, 1957, **49,** № 7, 244—246, 249—251 (шведск.)

Обзор способов очистки металлич. поверхности и методов окраски. К. Герцфельд

62642. **Химическая обработка поверхности стали перед окрашиванием.** Паттерсон (Chemical surface preparation of steel prior to painting. Patterson H. E.), Corrosion, 1957, **13,** № 1, 77—84 (англ.)

62643. **Борьба с коррозией.** Скотт (Corrosion control. Scott George B.), Gas. J., 1957, **290,** № 4891, 93—94. Discus., 94 (англ.)

Краткий обзор методов борьбы с коррозией подземных сооружений. Рассматриваются покрытия красками, битумные и цементные покрытия и защита спец. материалами для обмотки подземных трубопроводов и электрохим. защита. И. Левин

62644. **Методы, применяемые для временной защиты от коррозии.** Ферриджи (Méthodes usuelles de protection contre la corrosion dans les emballages. Ferriggi J.-J.), Techn. emballage, 1957, № 29, 695, 700 (франц.)

Рекомендуются покрытия для временной защиты металлич. изделий от коррозии при хранении и транспортировке в соответствии с английскими нормалями по упаковке. Даны указания по выбору методов временной защиты в зависимости от условий хранения и транспортировки деталей и отмечаются наиболее подходящие методы нанесения каждого из рассматриваемых видов покрытий. Я. Матлис

62645. **Влияние очистки промышленных сульфонатов на их антикоррозионные свойства.** Мафли, Ван-Хонг, Буцин (The effect of purification of commercial sulfonates on their corrosion — stain property. Muffley Harry C., Van Hong, Bootzin David), Corrosion, 1956, **12,** № 8, 57—60 (англ.)

Описан экстракционный метод отделения водорастворимой части сульфонатов (I), применяемых для изготовления замедлителей коррозии смазочных масел, так как установлено, что I после этого оказывают меньшее коррозионное воздействие на металл по сравнению с исходным I, который сам по себе корродирует металл.

В. Лукинская

62646. **Применение нейтрализаторов и замедлителей для борьбы с коррозией в потоке углеводородов.** Хафстен, Уолстон (Use of neutralizers and inhibitors to combat corrosion in hydrocarbon streams. Hafsten R. J., Walston K. R.), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1955, Sec. 3, 35, 80—91 (англ.)

Опыт борьбы с коррозией (К) оборудования нефтяной пром-сти с помощью нейтрализующих агентов и замедлителей коррозии (ЗК) показал, что эти методы эффективны главным образом при низкой т-ре (<257°), под действием HCl (газ) и H_2S. При т-ре > 257° более практично применять коррозионностойкие сплавы. В качестве нейтрализующих агентов обычно применяются NaOH, Na_2CO_3, NH_3, $Ca(OH)_2$ и ряд. спец. в-в. Иногда прибегают к совместному применению нейтрализаторов и ЗК. В результате применения указанных способов борьбы с К авторы приходят к выводу, что существенная К при т-рах < 257° возможна лишь при наличии водн. фазы. При pH р-ров 4,5—9,0 контролирующим фактором К является скорость диффузии O_2 через защитную пленку. Наличие NaOH в нефти, подвергающейся переработке при высокой т-ре, способствует чрезмерному коксованию и перегреву металла труб; при избытке NaOH может возникать щел. растрескивание металла. Агрессивность сырой нефти можно сильно понизить путем эффективного ее обессоливания. Наилучшая защита от К оборудования, работающего в условиях конденсации влаги, достигается вводом NH_3 совместно с ЗК. Применение NH_3 может вызвать коррозионное растрескивание оборудования из Cu-сплавов. Опасность этого явления уменьшается тормозящим действием сульфидов, а также при одновременном присутствии O_2 и H_2O. При пленкообразующих ЗК NH_3 вводится для поддерживания pH не менее 5,0. Эти ЗК в некоторой степени уменьшают интенсивность водородной К. При высоких т-рах (> 257°) К вызывается в основном наличием в нефти серы и ее соединений. А. Мамет

62647. **Опыт применения катодной защиты.** Олсон (A 17-year cathodic protection program has paid off. Olson G. R.), Petrol. Engr, 1956, **28,** № 13, D35—D36, D38— D40, D42— D43 (англ.)

Длительный (17 лет) опыт применения катодной защиты на системе трубопроводов в несколько десятков тысяч *км* показал, что этот метод себя полностью оправдал. Теперь стало обычным покрывать новые линии надежным покрытием и сразу предусматривать их катодную защиту. Для неизолированных линий почти всегда применяются выпрямители по одному на каждые 2— 5 *км*. Питающие провода, где возможно, подвешиваются на телефонные столбы. Гальванич. аноды применялись только для линий малого диаметра, на коротких участках. В. Притула

62648. **Коррозия блуждающими токами.** Альфано (La corrosione da correnti vaganti. Alfano Antonino), Securitas, 1956, **41,** № 5, 171—175 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изложены общие принципы, рассмотрены влияние природы почвы, срок службы металлич. конструкций, периодичность ремонтов, правила эксплуатации и др. Основные системы защиты: изоляция от почвы с помощью наружных покрытий различного типа; катодная защита; электрич. дренирование, при котором токи из металлич. проводников заставляют выходить непрерывно в определенных, заранее установленных участках трубы. Основой для выбора наилучшей системы является величина электрич. потенциала почвы. Указывается, что для металлич. трубопроводов надежная защита не может быть обеспечена ни одним из указанных методов. Я. Лапин

62649. **Цинковые аноды для применения в морской воде.** Креннелл, Уилер (Zinc anodes for use in sea water. Crennell J. T., Wheeler W. C. G.) J. Appl. Chem., 1956, **6,** № 10, 415—421 (англ.)

Лабораторные испытания Zn-анодов в морской воде для определения влияния обычных примесей на эффективность работы их в системах катодной защиты при плотности тока 10,7 *а/м²* и защитном потенциале —0,82 *в* по хлорсеребряному электроду показали, что примесь Fe оказывает исключительно плохое влияние на

работу Zn-анода, даже при самых малых кол-вах этой примеси. В США кол-во Fe в Zn-анодах нормируется величиной в 0,0015%. На активных Zn-анодах образуются мягкие, рыхлые и пористые продукты коррозии. Напротив, на анодах, которые из-за высокого содержания Fe теряют свою активность, продукты коррозии твердые и плотные. Отмечено, что другие примеси, в частности Cd, Cu и Pb, не оказывали какого-либо вредного влияния на работу Zn-анодов. Добавка 1% Mg благоприятно влияла на работу анодов, также как травление в HNO_3 и в еще большей степени амальгамирование. Однако при этом не было достигнуто устранения вредного влияния Fe, если оно имелось в кол-ве >0,0020%. Испытания в эксплуатационных условиях проведены с Zn-анодами, в которых содержание Fe было в пределах 0,0020—0,0040%. Для устранения вредного влияния Fe делались попытки введения в сплав Al, Si и Zr. Zr не удалось ввести в сплав, а Si вводился в виде соединения Al-Si. Сплав с содержанием (в %): Al 1, 0,13 и Fe 0,0234 показал прекрасные результаты. Добавка Al создает также более мелкие кристаллы металла. Прекрасные результаты показал также сплав состава (в %): Al 0,5 и Si 0,5. Sn не оказало положительного влияния на работу анодов, так же как и Cd. Поверхностное амальгамирование улучшало работу анодов, в то время как одно травление без амальгамирования не было эффективным. В. Притула

62650 Д. Борьба с коррозией на морских нефтяных промыслах. Искендеров И. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т нефти АН АзербССР, Баку, **1957**

62651 П. Емкости и другие части аппаратуры, которые соприкасаются с йодом и йодидами. Мюнстер, Шлейхер (Behälter und sonstige Apparateteile, die mit Jod und Jodiden in Berührung kommen. Münster Arnold, Schleicher Hans Walter) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ, 946060, 26.07.56

Все части аппаратуры, которые приходят в соприкосновение с йодом и йодидами при высоких т-рах, выполняют из Ti, Zr и (или) их сплавов или нержавеющей стали. Рабочую поверхность покрывают слоем нитрида Ti, Zr, Hf или V, Nb, Ta. Нанесение покрытия осуществляют путем нитрирования в газовой фазе соответствующего тетра- или пентахлорида, напр.: $TiCl_4 + 2H_2 + {}^1/_2N_2 = TiN + 4HCl$, либо нитрируют поверхностный слой стенок аппаратуры. Нитридный покров износоустойчив и стоек против коррозии. Л. Х.

62652 П. Способ защиты титана или его сплавов от окисления. Чадуик, Берри (Sätt att skydda titan eller titanlegeringar samt alster erhållet enligt sättet. Chadwick R., Berry R. L. P.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Шведск. пат. 146867, 7.09.54

Предлагаемый метод предохранения от окисления поверхности Ti или его сплавов, имеющих вид болванок, металлич. деталей и т. п., а также полуфабрикатов, готовых изделий или литых кусков, заключается в том, что Ti или Ti-сплавы предварительно покрываются тонким слоем для лучшего сцепления с Al-покрытием. М. Голомбик

62653 П. Уменьшение коррозии (Reducing corrosion) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 165314, 6.11.55

Предлагается способ замедления коррозии металлов в водн. р-ре аминов, содержащем в растворенном состоянии газообразное неорганич. кислотное соединение. Во время регенерации р-р нагревают с целью удаления этого соединения. Для замедления коррозии к р-ру добавляют 0,1—0,3 вес.% ортофосфата щел. металла. Е. Зарецкий

62654 П. Способ защиты от коррозии. Вайбель (Verfahren zur Verhütung von Korrosionen. Waibel Wilhelm) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 942506, 3.05.56

Способ защиты нержавеющих сталей от коррозии, вызываемой газообразной ClO_2 в присутствии паров к-т, заключается в том, что в аппарат, изготовленный из нержавеющей стали, вводят одновременно с ClO_2 или хлоритами смесь паров HNO_3 и к-ты, перегоняющейся с паром, как напр. муравьиной, уксусной, молочной, пропионовой и др. Для создания постоянной атмосферы, содержащей пары HNO_3, рекомендуется применять 3—5%-ные р-ры HNO_3. Указывается, что можно применять к-ту и более высокой конц-ии, но не такой, при которой выделялись бы пары ClO_2. Допускается вместо HNO_3 применять смесь азотнокислых солей и H_2SO_4. Приведены примеры применения предлагаемого метода для защиты аппаратуры из нержавеющей стали при отбелке сульфитной целлюлозы, хлопчатобумажной ткани, вискозного волокна и др. М. Кристаль

62655 П. Способ предупреждения коррозии. (Framgangsmåte til forhindring av korrosjon), [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Норв. пат. 84881, 24.01.55

Способ предупреждения коррозии танкеров и их очистки от остатков нефтепродуктов в условиях плавания заключается в том, что внутреннюю поверхность стенок танкеров очищают обрызгиванием холодным р-ром, содержащем 0,01 молей NaOH или Na_2CO_3 в пресной воде, имеющим pH~7,8; полученную при промывке смесь нефтепродукта с щел. р-ром отстаивают от нефтепродукта и щел. р-р применяют повторно. В качестве щел. соединения можно также применить 0,5—10%-ные р-ры K_3PO_4, $Na_2B_4O_7$ и $Na_2C_2H_3O_2$. К. Герцфельд

См. также: Об образовании пленок на металлах 60155. Механизм окисления металлов 60156. Окисление Cu — Mn сплавов 60157. Анодное поведение Cu и Zn 60227, 60228. Пассивные пленки на Al 60229. Полиамидные и эпоксидные покрытия 62137. Покрытия, стойкие к действию масла и р-рителей 62139. Защита от коррозии красками 62155. Покрытия для трубопроводов 62157, 62158. Антикоррозионные смазки 61541

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

62656. Назначение и использование экспериментальных установок. Отакэ (パイロットプラントоその機能と取扱い. 大竹傳雄), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 5, 342—348 (японск.)

Даны сведения о применении теории размерности и принципа подобия для моделирования процессов хим. технологии. Библ. 25 назв. М. Гусев

62657. Опытные установки для исследования теплотехнических, холодильных и гидродинамических процессов. Лединегг (Die Versuchs- und Forschungs-

anstalt für Wärme-, Kälte- und Strömungstechnik im Jahre 1954. L e d i n e g g M.), Maschinenbau und Wärmewirtsch., 1955, **10**, № 7, 213—217 (нем.)

62658. **Возможности замены воздуха газовыми смесями в аэродинамических исследованиях. Ч а п м а н** (Some possibilities of using gas mixtures other than air in aerodynamic research. C h a p m a n D e a n R), Rept. Nat. Advis. Comm. Aeronaut., 1956, № 1259, 22 pp., ill.) (англ.)

Рассмотрены возможности расширения аэродинамич. исследований в область более высоких значений критерия Маха при переходе от воздуха к некоторым газовым смесям. Ю. Петровский

62659. **Распределение скоростей при протекании турбулентного потока жидкости в трубах или между параллельными пластинами. Р о т ф у с, М о н р а д** (Correlation of turbulent velocities for tubes and parallel plates. R o t h f u s R. R., M o n r a d C. C.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1144—1149 (англ.)

62660. **Графический способ приближенного определения скорости жидкости или газа, необходимой для достижения псевдоожижения. Л о у э н с т е й н** (For fast estimates of fluidization velocities. L o w e n s t e i n J.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 4, 189—190 (англ.)

62661. **Метод расчета удерживающей способности и падения давления при протекании двухфазного потока газ—жидкость в вертикальных трубках. С а с а к и** (垂直管内の氣液混 流動におけるホールドアップおよび圧降下の算出法. 佐々木貞治), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 6, 326—327 (японск.)

62662. **Транспортирование вязких суспензий. О т о т а к а** (スラリーの輸送. 乙竹直), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, **9**, № 8, 377—384 (японск.)

Обзор. Библ. 49 назв. М. Гусев

62663. **Гидродинамические характеристики кранов, вентилей и шиберов. Р е й с х а у с** (Die strömungstechnischen Eigenschaften von Hähnen, Ventilen und Schievern. R e i s h a u s M.), Neue DELIWA-Z., 1956, № 8, 321—324 (нем.)

62664. **Номограмма для определения потока газа, проходящего сквозь отверстия и сопла. Г и б б о н с** (Gas flow chart for orifices and nozzles. G i b b o n s E d w a r d J.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 6, 264 (англ.)

62665. **Определение эффективности работы пылеулавливающих установок. Х а с и м о т о** (集塵裝置の集塵率測定. 橋本清隆), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 4, 191—195 (японск.)

62666. **Изложение некоторых статей по очистке воздуха. И и т а н и** (濾過收塵に關する文獻と寫眞. 井伊谷鋼一), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 1, 36—38 (японск.)

Даны краткие сведения о фильтрации воздуха и приведены фотографии различных фильтрующих материалов. Библ. 5 назв. М. Гусев

62667. **Электростатический пылеуловитель. Ч ж э н Б а о - ч ж у** (電除塵器的原理及試驗. 鄭宝珠), 科學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 7, 68—70 (кит.)

Описаны схема и принцип действия установки для испытания модели электростатич. пылеуловителя. Установка состоит из источника постоянного напряжения, пылеуловителя, вакуум-насоса и двух сосудов с аммиачной водой и соляной к-той. При помощи вакуум-насоса воздух просасывается сквозь слой жидкости в обоих сосудах и по 2 трубам поступает в нижнюю часть пылеуловителя. В последнем образуется туман хлористого аммония, который под влиянием электростатич. поля разделяется на твердые частицы, оседающие на электроде, и очищ. воздух, уходящий из верхней части пылеуловителя. В. Жужиков

62668. **Перемешивание взаимнорастворимых жидкостей в аппаратах с мешалками. Часть I. В ю с с е** (Mixing by agitation of miscible liquids. Part I. V u s s e J. G. v a n d e), Chem. Engng Sci., 1955, **4**, № 4, 178—200 (англ.; рез. франц.)

62669. **Характеристика смесителей для сухих твердых веществ. Г р е й** (Performance of dry solids mixing equipment. G r a y J. B.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 1, J25—J32 (англ.)

Исследовалось влияние плотности и размеров частиц (Ч) компонентов исходной смеси на производительность и эффективность перемешивания для 8 смесителей различного типа. Использовались следующие 2-х компонентные смеси: 1) Ч различного размера и плотности (кварцевый глинозем и классифицированный ильменит А); 2) Ч одинакового размера и плотности (глинозем и ильменитовая руда); 3) Ч одинаковой плотности, но образующие вязкую массу (сульфат Ba и ильменит В). Эффективность перемешивания определялась фотоэлектрич. методом с помощью датчика спец. конструкции, который периодически погружался в аппарат на различную глубину. Установлено, что скорость и эффективность перемешивания для смесителей различного типа значительно отличаются друг от друга при работе на смесях 1 и 3; при близких значениях плотностей и размеров исходных в-в (смесь 2) все смесители имеют примерно одинаковые показатели. Б. Сумм

62670. **Транспортирование жидкости и газов. Зависимость между сопротивлением трубопроводов и особенностями транспортирующих устройств. Й о с и о к а** (流動の成立. 管路の抵抗と輸送機の特性との關連. 吉岡直哉), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 9, 495—502 (японск.)

Рассмотрены характеристики различных насосов для транспортирования жидкостей, а также вентиляторов и компрессоров. Описаны зависимости между сопротивлением трубопровода и мощностью транспортирующего устройства. Отмечено, что приведенные закономерности могут быть применены для расчета фильтрационных, вентиляционных и компрессорных установок. М. Гусев

62671. **Быстрые способы контроля производительности поршневых насосов. Б р а у н л и к** (Quick check for feed pumps. B r a u n l i c h R. H.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 10, 220, 222 (англ.)

62672. **Испытания насосов и компрессоров на опытных установках. Х а й т е х ь ю** (Bench and pilot plant practice. H i t e s h u e R a y m o n d W.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 5, 835—837 (англ.)

62673. **Современные конструкции компрессоров высокого давления. Р у м я н ц е в В. А.**, Хим. наука и пром-сть, 1956, **1**, № 6, 688—692

62674. **Выбор типа компрессора. О л д е р с о н** (Selection of a compressor. A l d e r s o n W i l l i a m T.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 6, 188—195 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 25493.

62675. **Нестационарная теплопроводность. Л е й т н е р** (Nichtstationäre Wärmeleitung. (Lösung durch Parabelverfahren). L e i t n e r A.), Allgem. Wärmetechnik, 1956, **7**, № 4, 75—82 (нем.)

Теоретически исследован процесс распространения тепла в стенке бесконечно больших размеров (одномерная задача) в период ее нагревания или охлаждения. Рассмотрены случаи подвода постоянного кол-ва тепла к однородной или многослойной стенке и периодич. изменения интенсивности теплового потока, а также из-

менения температуропроводности материала стенки. Дан вывод ур-ний температурного поля и вычислены их коэф. для ряда значений граничных условий. Э. Нигин

62676. **Интенсификация теплоотдачи в трубах при помощи перегородок. Грасс** (Erhöhung des Wärmeübergangs im Rohr durch Einbau von Blenden. Grass G.), Allgem. Wärmetechnik, 1956, **7**, № 4, 73—75 (нем.)

Изучено влияние на теплоотдачу в трубе ряда перегородок, установленных по ее длине и вызывающих дополнительную турбулизацию воздушного потока. Эксперим. установка описана ранее (РЖХим, 1957, 14150). Исследовались перегородки, имеющие форму диафрагм с острой и скругленной кромкой проходного отверстия диаметром d, размещавшиеся на одинаковом расстоянии l одна от другой в трубе внутренним диаметром D = 67 *мм*; величиной, характерной для каждого типа перегородок, является $m = (d/D)^2$, которая составляла 0,8 и 0,35. Длина трубы $L = 40\,D$; перегородки устанавливались на расстоянии $l = 12\,D$ (две перегородки) и $l = 8D$ и $4\,D$ (три перегородки). Установлено: 1) на расстоянии от перегородки, равном $(2-3)\,D$, коэф. теплоотдачи (α) достигает максимума, а затем начинает уменьшаться, достигая постоянного значения (α_{∞}) на расстоянии $(15-20)\ D$ от перегородки; 2) максим. значения α зависит от m: меньшим m соответствуют бо́льшие α; 3) расстояние между перегородками должно быть не менее $l = 6\,D$, так как при меньших l влияние перегородок на α сказывается уже слабо, а сопротивление канала заметно возрастает. Практически целесообразно выбирать $l = (6 \div 10)\ D$, в большинстве случаев $l = 8D$ обеспечивает оптимальное соотношение между теплоотдачей и сопротивлением. Для оценки эффективности установки перегородок предложено пользоваться коэф. $\eta = (\alpha_{mv}/\alpha_{\infty}) : (\psi_{общ}/\psi_R)$, где α_{mv} — среднее значение α для трубки с перегородками; α_{∞} — значение α для потока с развитой турбулентностью в гладкой трубе за входным участком; $\psi_{общ}$, ψ_R — коэф. сопротивления для трубы с перегородками и для гладкой трубы. Для выбранного типа перегородок $\eta = [1 + 5{,}2\,(m-1)^{0{,}4}] \times \times \{1 + (0{,}125C\,\psi_R)\,[(1-m)/m^2]\}^{-1}$, где $C = 2{,}5$ при острых кромках отверстия в перегородке, $C = (0{,}25 \div \div 0{,}5)$ — для скругленных кромок и $C = 0{,}14$ при выполнении отверстия с профилем, аналогичным насадку Вентури. Ю. Петровский

62677. **Опытные данные о влиянии потока вещества на тепло- и массообмен при конденсации. Берман Л. Д., Столяров Б. М.**, Теплоэнергетика, 1957, № 1, 49—52

Подвергнута крит. рассмотрению работа Гейзера (см. РЖХим, 1957, 14166), исследовавшего процесс конденсации пара из паро-газовой смеси в условиях, когда оказывается заметным влияние поперечного потока в-ва. Ю. Петровский

62678. **Характер движения и процесс теплообмена между стекающей вниз пленкой и вертикальной стенкой при парообразовании. Лейденфрост** (Strömungs- und Wärmeübergangs verhältnisse bei frei fallenden Riseelfilmen im Zustand der Verdampfung. Leidenfrost W.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 20, 465—466 (нем.)

Рассмотрен процесс стекания пленки воды по гладкой вертикальной поверхности, нагретой до т-ры выше точки кипения. С повышением т-ры стенки характер течения видоизменяется, и при т-ре $>105°$ пленка перегретой воды отрывается от поверхности и разбивается на отдельные струйки. Зона отрыва пленки с повышением т-ры стенки приближается к ее верхнему краю. Отталкивание от поверхности вызывается образующимся паром. Э. Нигин

62679. **Измерение размера пузырей, образующихся при кипении метанола. Перкинс, Уэстуотер** (Measurements of bubbles formed in boiling methanol. Perkins A. S., Westwater J. W.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 4, 471—476 (англ.)

Методами скоростной киносъемки измерены диаметр d и частота отрыва пузырей f при высоких тепловых нагрузках q для метанола, кипящего на медной трубе диам. 9,52 *мм* при $P = 1$ *ата* в условиях естественной конвекции. Исследована также теплоотдача к кипящему метанолу в областях пузырькового и пленочного кипения. Нагревание трубы осуществлялось перегретым паром; участок ее длиной 203 *мм* использовался как термометр сопротивления. Установлено, что с увеличением q произведение $d \cdot f$ остается постоянным и равно 102 *мм/сек* вплоть до q, составляющего 80% от критич. тепловой нагрузки $q_{кр}$, а затем произведение $d \cdot f$ возрастает. При малых q с увеличением разности т-р между поверхностью нагревания и т-рой жидкости растет число центров парообразования. При $q > 80\%$ от $q_{кр}$ число центров с ростом разности т-р увеличивается медленнее. Указывается, что в области до 80% от $q_{кр}$ эксперим. данные хорошо согласуются с обобщенными зависимостями. При пленочном режиме кипения $d \cdot f$ остается примерно постоянным и равным 11 сек$^{-1}$. Указывается, что теоретич. ур-ние Бромлея (Bromley L. A., Chem. Engng. Progr., 1950, **46**, 221) справедливо лишь при высоких разностях т-р Δt и дает резко заниженные результаты при небольших Δt. Напр., q при $\Delta t = 77{,}8°$ по ур-нию Бромлея составляет 1/6 от действительного теплового потока. Р. Артым

62680. **Испарение со свободной поверхности под вакуумом. Аояма** (眞空蒸發裝置にお、る蒸發面積 ○青山吉雄), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 11, 76—77 (японск.)

Исследовано испарение с поверхности тонкой пленки воды (или водн. р-ра H_2SO_4), движущейся по плоскости, слегка наклоненной к горизонту. М. Гусев

62681. **Физико-химические основы процесса образования тумана в холодильниках-конденсаторах. Брас** (Chemical engineering aspects of fog formation in cooler-condensers. Bras G. H. P.), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 360, 22—31 (англ.)

62682. **Графо-аналитический метод прямого расчета теплообменных аппаратов. Кадиров Н. Б., Исмаил-заде Ш. М.**, Тр. Азерб. индустр. ин-та, вып. 14, 155—173 (рез. азерб.)

Для упрощения предложенного ранее метода прямого расчета теплообменников (Т), (РЖХим, 1955, 45051) использованы обобщенные зависимости между основными рабочими параметрами, определяющими процесс теплообмена в Т. Рассмотрены Т, работающие по принципу прямотока с турбулентным и ламинарным режимами течения сред, а также Т, работающие по принципу противотока с турбулентным течением воздуха и ламинарным течением охлаждающей воды. А. Ровинский

62683. **Упрощенный метод расчета контактных газоохладителей. Брас** (Design direct contact coolers quickly. Bras G. H. P.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 12, 215—221 (англ.)

Предложен метод, основанный на предположениях о равенстве поверхностей тепло- и массообмена, отсутствии сопротивления переносу со стороны жидкости и сохранении охлаждаемого газа в состоянии насыщения водяными парами. Контактная поверхность определяется ур-нием: $A = \int dQ / [h_t (t_g - t_w)]$, где Q — общее кол-во переданного тепла, *ккал/час*; h_t — общий коэф. теплоотдачи со стороны газа, *ккал/м² час град*, учитывающий как конвективный коэф. теплоотдачи h_g, так и коэф. массоотдачи k_g при конденсации паров воды; t_g, t_w — т-ры

газопаровой смеси и воды, *град*. На основании аналогии между процессами тепло- и массообмена в интерпретации Чилтона и Колбёрна (Chilton T. H., Colburn A. P., Industr. and Engng Chem., 1934, **26**, 1183) получено ур-ние, определяющее $h_t = h_g [1 + (F'/P_{gf}) \Delta P/\Delta t)]$, где $F' = (M_v/M_m)(\lambda/C)(Pr/Sc)^{2/3}$; P_{gf} — среднее логарифмич. парц. давление неконденсирующегося газа, *ата*; $\Delta P = P_v - P_w$ — движущая сила массообмена (P_v — парц. давление пара в газо-паровой смеси и P_w — то же, на поверхности раздела фаз), *ата*; $\Delta t = t_g - t_w$ — движущая сила теплообмена, *град*; M_v, M_m — мол. вес пара и средний мол. вес газо-паровой смеси; λ — теплота конденсации, *ккал/кг*; C — теплоемкость газо-паровой смеси, *ккал/кг град*. При решении расчетных задач целесообразно предварительно построить график, выражающий зависимость F' от т-ры; подобный график построен для системы углекислота — вода в области т-р 0—100°. Значение h_g определяется по эмпирич. соотношениям, характеризующим процессы обмена на определенных контактных поверхностях. Предположение о равенстве поверхностей тепло- и массообмена оправдывается в отношении хордовой насадки и колонн со смоченными стенками; кольца Рашига, седлообразная насадка требуют введения корректирующих коэф.

Ю. Петровский

62684. Холодильные агенты и их характеристика. **А л ь в а р е с** (Fluidos frigorificos y sus caracteristicas. A l v a r e z J o s e M a r i a), Metallurgia y electr., 1956, **20**, № 228, 100—107 (исп.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 14163.

62685. Свойства холодильных агентов. Ф у д з и о к а (冷媒について．藤岡宏），冷凍，Рэйто, Refrigeration, 1956, **31**, № 341, 26—35 (японск.)

Приведены физ.-хим. и термодинамич. свойства NH_3, CO_2, SO_2, CH_3Cl, CH_2Cl_2 и фреонов, а также некоторые данные об их токсичности.

М. Гусев

62686. Свойства фреонов. Н а г а о к а (フレオン冷媒の 性○長岡順 吉），冷凍， Рэйто, Refrigeration, 1956, **31**, № 341, 3—25 (японск.)

Обзор. Библ. 11 назв.

М. Гусев

62687. Предварительная диаграмма *i*-log *p* фреона-142. Б ы к о в А., Холодильная техника, 1957, № 1, 23—25

62688. Общий термодинамический анализ работы детандера. К л и м е н к о А. П., Тр. Ин-та использования газа в коммун. х-ве и пром-сти АН УССР, 1956, кн. 4, 6—9

Рассмотрены адиабатич. и действительный процессы расширения газа в детандере, для чего применена диаграмма работоспособность — энтальпия. Для идеального газа получено выражение адиабатич. коэф. холодильного действия φ_s, представляющего отношение работоспособности газа, использованной на получение холода при адиабатич. расширении без потерь в идеальном цикле, к полной начальной работоспособности газа: $\varphi_s = 1 - (T_1/T_0)[k/(k-1)]\{1 - (\varepsilon)^{[(1-k)/k]}\} \cdot (\ln \varepsilon)^{-1}$, где T_1 — начальная т-ра, °K; T_0 — температурный уровень, на который производится перенос тепла, °K; κ — показатель адиабаты; ε — степень расширения. Из ур-ния следует, что понижение T_1, т. е. применение предварительного охлаждения, повышает φ_s. Коэф. холодильного действия для реального газа в области ниже точек инверсии всегда больше полученных расчетным путем, что подтверждено расчетами для метана, характеризующегося $\kappa = 1{,}30$.

Ю. Петровский

62689. Исследование работы градирен в практических условиях. И н о у э, И в а и, М у н э о к а (冷却塔の性能の實測○井上宇市，岩井三一， 宗岡博生），衛生工業協會誌，Эйсэй когё кёкайси, J. Soc. Domest. and Sanit. Engng, 1956, **30**, № 8, 322—324 (японск.)

Дана характеристика нескольких типов градирен и приведены эксперим. данные о процессах массо- и теплопередачи.

М. Гусев

62690. Массопередача. У и л к, П р а у с н и ц (Mass transfer. W i l k e C. R., P r a u s n i t z J o h n M.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 3, Part 2, 577—582 (англ.)

Обзор. Библ. 73 назв.

Ю. Петровский

62691. Современное состояние техники дистилляции. К а ф а р о в В. В., Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 1, 81—91

Дан обзор отечественных и зарубежных работ в области дистилляции: исследования процесса, новые конструкции тарелок и колонн, новые методы осуществления процесса ректификации (режим эмульгирования азеотропная и экстрактивная дистилляция). Для оценки ректификационных колонн различных конструкций предлагается ввести отношение w/h, где w — объем пара или газа, проходящего через единицу площади сечения аппарата в единицу времени, *м³/м² сек*; h — высота аппарата, на которой происходит разделение, эквивалентное одной теоретич. ступени контакта, *м*. Отношение w/h, выражающее секундный объем пара или газа, перерабатываемого в 1 *м³* аппарата, непосредственно устанавливает связь между гидродинамикой и массообменом и может рассматриваться как критерий сравнительной оценки диффузионных аппаратов различных конструкций. Дополнительной характеристикой аппарата является сопротивление (Δp, *мм* вод. ст.), отнесенное к одной теоретич. ступени контакта: $\Delta p/n$, где n — число ступеней в аппарате. Приведено сравнение 14 различных конструкций колонн. Показано, что наиболее эффективны эмульгационные колонны.

Ю. Петровский

62692. Сравнение аппаратов для контактирования пара и жидкости. Г а р н е р, Э л л и с, Ф р е ш у о т е р (The comparison of vapour-liquid contacting apparatus. G a r n e r F. H., E l l i s S. R. M., F r e s h w a t e r D. C.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, **35**, № 1, 61—68 (англ.)

Исследована эффективность четырех различных контактных тарелок (Т): колпачковой, решетчатой, каскадной и ситчатой. Колпачковая Т диам. 1525 *мм* имела 36 колпачков. Диам. колпачков 127 *мм*, причем каждый из них имел 20 прорезей трапециевидной формы; высота сливной перегородки 65 *мм*. Решетчатая Т диам. 108 *мм* имела щели шириной 3,2 *мм*, образованные металлич. полосками шириной 4,8 *мм* и толщиной 3,2 *мм*. Каскадная Т размещалась в колонне прямоугольного сечения 200×50 *мм* и имела 2 щели высотой 13 *мм* и шириной 50 *мм*; высота сливной перегородки 32 *мм* (сплошная), а продолжением ее являлся перфорированный металлич. лист высотой 210 *мм*. Ситчатая Т диам. 108 *мм* выполнена из листа толщиной 3,2 *мм*, в котором имеется 41 отверстие диам. 4,8 *мм*; площадь свободного прохода 7,9% от полной поверхности Т; высота сливной перегородки 13 *мм*. Колпачковая и решетчатая Т исследовались на системе вода — воздух в адиабатич. условиях, когда сопротивление переносу в-ва со стороны жидкости отсутствует; т-ра поступающего воздуха 72—84°. Кол-во испаренной воды в циркуляционной системе измерялось по изменению конц-ии кальцинированной соды, очень разб. р-р которой использовался вместо чистой воды. Каскадная и ситчатая Т исследовались методом десорбции кислорода из насыщ. водн. р-ра в воздушный поток; при этом сопротивление переносу в-ва в газовой фазе практически отсутствует. Определение конц-ий кислорода в воде производилось методом Винклера. Значения к. п. д. исследованных Т представлены графически в зависимости от весовых скоростей

воды (L). Для колпачковой, каскадной и ситчатой Т к. п. д., выраженный на основании изменения состава жидкой фазы, уменьшается с увеличением L; для решетчатых Т характерно наличие максимума, положение которого зависит от линейной скорости воздуха. К. п. д., выраженный на основании изменения состава паровой фазы, для каскадных Т монотонно возрастает по мере увеличения скорости пара, а для колпачковых и решетчатых Т имеет максимум, менее отчетливо выраженный для последних. При построении зависимостей использованы также данные других авторов. Колпачковые Т обладают наибольшим гидравлич. сопротивлением; за ними в порядке убывания следуют ситчатые, каскадные и решетчатые Т. Ю. Петровский

62693. Изучение захлебывания колонны с ситчатыми тарелками. Йосида, Такамацу, Ивамото, Морикава (充塡多孔板塔の溢汪現象○吉田文武，高松武一郎，岩本多實，森川徹夫)， 京都大學工學研究所彙報，Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, 1956, **9**, март, 39—40 (японск.)

Исследовано явление захлебывания колонны с ситчатыми тарелками (отверстие диаметром $d = 3 \div 8$ *мм* при шаге между осями отверстий $p = 5{,}5 \div 25$ *мм*) на системе вода — воздух. На основании эксперим. данных построены кривые в координатах падения давления на тарелке — скорость воздуха, имеющие резкий перелом в точке захлебывания. Построены также кривые в безразмерных координатах, характеризующие точку захлебывания при различных значениях d, p и скоростях воздуха и воды. М. Гусев

62694. Теоретические замечания о процессе ректификации. Тарамассо (Cenni teorici sulla distillazione frazionata. Taramasso M.), Rivoluzione industr., 1955, **3**, № 34, 51—52 (итал.)

62695. Замечания в связи с теорией Вестгавера. Руккенштейн (Observaţie în legătura cu teoria lui Westhaver. Ruckenstein E.), Comun. Acad. RPR, 1956, **6**, № 2, 263—268 (рум.; рез. русск. франц.)

Сопоставлены выводы из теории пленочной ректификации в вертикальной трубке при ламинарном потоке пара, развитой Вестгавером (Westhaver J. W., Industr. and Engng Chem., 1942, **34**, 126) и Куном (Kuhn W., Helv. chim. acta, 1942, **25**, 252), с известным ур-нием Льюиса для определения числа теоретич. тарелок в колонне. Ю. Петровский

62696. Теория многокомпонентной ректификации. I. Анализ режима полного орошения в ректификации многокомпонентных систем. II. Определение количеств и составов дистиллата и остатка насадочной колонны в условиях режима полного орошения. Багатуров С. А., Азэрб. сәнәе дәрләри, Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1956, № 14, 69—84; № 15, 111—125 (рез. азерб.)

I. Рассмотрены условия работы колонны для ректификации многокомпонентной смеси в режиме полного орошения в предположении, что молярные потоки жидкости и пара по высоте колонны остаются неизменными, а относительные летучести принимаются при средней т-ре верха и низа колонны. Считается также, что на каждой контактной тарелке достигается состояние равновесия между жидкостью и паром. Приведены ур-ния для определения миним. числа теоретич. тарелок при наличии парц. или полного конденсатора. Показано, что в режиме полного орошения число степеней свободы равно 2, независимо от числа компонентов разделяемой смеси, но при условии, что все компоненты присутствуют и в дистиллате и в остатке. Рассмотрены условия, в которых дистиллат и остаток не содержат всех компонентов смеси. Приведены ур-ния, позволяющие рассчитать составы дистиллата и остатка при различных ограничивающих условиях.

II. При анализе работы насадочной колонны для ректификации многокомпонентных смесей в режиме полного орошения понятие теоретич. тарелки должно быть заменено понятием единицы переноса, учитывающей непрерывное изменение составов фаз, контактирующих по высоте насадки. Решение ур-ния, определяющего число единиц переноса в режиме полного орошения, применительно к бинарным смесям было выполнено Чилтоном и Колберном (Chilton T. H., Colburn A. P., Industr and Engng Chem., 1935, **27**, 255). Следуя методике Ундервуда (Underwood A. J. V., Industr. and Engng Chem., 1949, **41**, 2846), автор дает решение этого ур-ния для многокомпонентной системы. При этом необходимо разграничивать два различных случая: 1) в дистилляте и остатке содержатся все компоненты смеси, поступающей на разделение; 2) некоторые из компонентов оказываются либо полностью в дистилляте, либо полностью в остатке, и поэтому их концевые составы в одном из целевых продуктов равны нулю. К полученному ур-нию, определяющему число единиц переноса, присоединяются ур-ния материального баланса, число которых равно ($n - 1$) при наличии n компонентов в разделяемой смеси. Совместное решение ур-ний возможно только методом последовательных приближений. Ю. Петровский

62697. Ректификация с протеканием химической реакции. II. Производственная ректификация смеси вода — уксусная кислота — уксусный ангидрид. Марек (Rektifikace se současnou chemickou reakcí. II. Provozní rektifikace směsi voda — kyselina octová — acetanhudrid. Marek Jan), Chem. listy, 1956, **50**, № 10, 1555—1562 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 6, 1560—1568 (англ.; рез. русск.)

Расчетный метод, описанный в сообщении I (РЖХим, 1955, 45075), проверен на результатах ректификации смеси вода — CH_3COOH —$(CH_3CO)_2O$, протекающей при одновременной р-ции $(CH_3CO)_2O$ с водой. Ректификацию проводили при давл. 400 *мм* рт. ст. в колонне диам. 600 *мм* с 30 колпачковыми тарелками, расположенными друг от друга на расстоянии 300 *мм*. Выявлено соответствие опытных и расчетных данных. M. Ryba

62698. Исследование процесса перегонки с водяным паром в колонне с ситчатыми тарелками. Камэи, Такамацу, Какэ, Танака (多孔板塔による水蒸氣蒸溜の研究○龜井三郎，高松武一郎，縣剛一，田中昭二)，京都大學工學研究所彙報，Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1955, 8, сент., 41—42 (японск.)

Исследован процесс разделения смеси соевого масла и бензола в колонне диам. 13 *см*. М. Гусев

62699. Анализ работы и расчет насадочных абсорбционных колонн в условиях развитой свободной турбулентности. Кафаров В. В., Трофимов В. И., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 2, 211—221

В условиях развитой свободной турбулентности в точке инверсии полная поверхность фазового контакта ($S_ф$, M^2) связана с полной геометрич. поверхностью насадки ($S_г$, m^2) соотношением: $S_ф = 5{,}9\, S_г (L/G)^{0{,}337} \times (\gamma_г/\gamma_ж)^{0{,}187} (\mu_ж/\mu_г)^{0{,}0375}$, где L, G — весовые скорости жидкости и газа, *кг/м² час*; $\gamma_ж$, $\gamma_г$ — уд. вес жидкости и газа, *кг/м³*; $\mu_ж$, $\mu_г$ — вязкости жидкости и газа, *спуаз*. На основании тождественности гидродинамич. состояния абсорбционных систем в приведенном режиме сделано предположение о равенстве для таких систем коэф. абсорбции K, *кг/м² час* (*кг/кг*); при этом значение K определяется выражением: $K_1 = G_a [5{,}95 S_г (L/G)^{0{,}337} (\gamma_г/\gamma_ж)^{0{,}187} \cdot \times (\mu_ж/\mu_г)^{0.0375} (\Delta y_{ср})]^{-1}$, где G_a — весовое кол-во абсорбированного газа, *кг/час*; $\Delta y_{ср}$ — средняя логарифмич. раз-

ность конц-ий абсорбируемого газа, *кг/кг*. Для подтверждения сделанных выводов проведены опыты по абсорбции аммиака из воздуха водой в двух насадочных абсорберах диам. 53 и 103 *мм* при разных высотах слоя насадки из фарфоровых колец размером 8 × 8; 10 × 10 и 15 × 15 *мм*. Отношение L/G изменилось в пределах 1—8, кол-во воды 6—158 *л/час*, объем загружаемой насадки 0,22—3,43 *л*. Установлено, что в условиях развитой свободной турбулентности значение K при различных нагрузках колонн для одной и той же насадки остается неизменным. При изменении размеров насадки значение K изменяется так же, как и скорость, и определяется только гидродинамич. состоянием системы и растворимостью газов. Дана схема расчета насадочных абсорберов. Ю. Петровский

62700. **Сопротивление переносу в жидкой фазе при абсорбции газа.** **В и в и а н, П и е м а н** (Liquid-side resistance in gas absorption. V i v i a n J. E., P e a c e m a n D. W.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 4, 437—443 (англ.)

Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе для процесса абсорбции (k_L, *см/сек*) на основании известной 2-пленочной теории Уитмена выражается ф-лой: $k_L = D/x_f$, где D — коэф. диффузии, *см²/сек*; x_f — эффективная толщина пленки, *см*. Опытные данные в некоторых случаях противоречат приведенному соотношению, а модель процесса не соответствует действительной обстановке, существующей, напр. в насадочных абсорберах. Теория непрерывного обновления поверхности, предложенная Хигби (Higbie R., Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1935, **31**, 365) и развитая Данквертсом (Danckwerts P. V., Research, 1949, 2, 494), приводит к другому выражению: $k_L = 2\,[D/(\pi t_E)]^{0,5}$, где t_E — время взаимодействия жидкости и газа, *сек*. Для эксперим. проверки этого соотношения применимы короткие стеклянные пленочные колонны длиной $h = 1,88 \div 4,25$ *см* и диам. 2,5 *см* со спец. щелевым и устройствами для ввода и вывода жидкости, устраняющим и концевые эффекты. В таких колонках течение жидкости происходит равномерным слоем, на поверхности которого не возникает волн, что дает возможность точно оценить величину контактной поверхности и получить значения t_E, близкие к существующим в реальных насадочных колоннах. В таких условиях $t_E = h/v_i$, где v_i — линейная скорость жидкости, *см/сек*, и $k_L = 2\,[Dv_i/(\pi h)]^{0,5}$. На пленочных колонках изучалась десорбция углекислоты из водн. р-ра в воздушный поток и десорбция хлора из разб. водн. р-ра соляной кислоты в воздушный поток; оба процесса характеризуются основным сопротивлением переносу на стороне жидкости, а системы — отсутствием хим. взаимодействия и простотой анализа. Исследовалось влияние т-ры, расхода воздуха и жидкости, ширины входной щели и ее устройства, а также высоты колонны. Обсуждено влияние перечисленных факторов на полученные результаты. Установлено, что опытные данные хорошо согласуются с теорией Хигби — Данквертса в ытекающими из нее колич. соотношениями. Результаты удовлет орительно выражаются ур-нием: $k_L(h/D)^{0,5} = 7,13\,(\Gamma)^{0,4}$, где Γ — плотность орошения на единицу смачиваемого периметра, *г/мин см* (среднее отклонение опытных данных ± 7,7%). Получено также критериальное ур-ние вида: $k_L h/D = 0,433\,[\mu/(\rho D)]^{0,5} \times (\rho^2 g h^3/\mu^2)^{1/6}\,(4\Gamma/\mu)^{0,4}$, в котором μ — вязкость жидкости, *г/см сек*; ρ — уд. вес жидкости, *г/см³*; $g = 981$ *см/сек²* — ускорение силы тяжести. Влияние ряда переменных в этом ур-нии оценено лишь методами теории подобия и нуждается в эксперим. проверке. Ю. Петровский

62701. **Абсорбция газов в струях жидкостей.** **К а л л е н, Д е й в и д с о н** (Absorption of gases in liquid jets. C u l l e n E. J., D a v i d s o n J. F.), Trans. Faraday Soc., 1957, **52**, № 1, 113—120 (англ.)

Выведено ур-ние, определяющее скорость абсорбции (G, *г/сек*) газа вертикальной струей невязкой жидкости, которая на выходе из направляющего сопла имеет одинаковую скорость по сечению $G = 4C^*(DQZ)^{0,5}$, где $C^* = 1,5 \times 10^{-3}$ *г/см³* — растворимость CO_2 в воде; D-$1,92 \times 10^{-5}$ *см²/сек* — коэф. диффузии для CO_2; Q — расход жидкости, *см³/сек*; Z — длина струи, *см*. Изучена абсорбция CO_2 струей дистилл. воды, которая образовалась либо с помощью сопла особой конфигурации, либо при истечении из длинной прямой вертикальной трубки. Предварительно было установлено, что при истечении из сопла в данном сечении струи линейная скорость жидкости одинакова во всех точках: опытные данные хорошо согласуются с расчетными, основанными на ур-нии Бернулли. При истечении из трубки профиль скоростей на выходе параболич., но затем перестраивается и характеризуется одинаковыми значениями скорости по сечению; длина участка, на котором происходит перестройка профиля скоростей под воздействием сил вязкости, увеличивается с возрастанием Q: при $Q = 2,04$ *см³/сек* она равна ~2 *см*, а при $Q = 4,74$ *см³/сек* — 4,5 *см*. Опытные данные по абсорбции CO_2 струей воды, длина которой составляла 10 *см*, хорошо соответствуют полученному теоретич. ур-нию; некоторые расхождения отмечены при истечении из трубки для условий, в которых длина участка перестройки профиля была значительной. Исследовано влияние поверхностноактивных в-в на характер течения: установлено существование в нижней части струи поверхностного неподвижного слоя жидкости и отсутствие обычных капиллярных волн на поверхности. Получены фотографии, отображающие различные условия течения струи жидкости. Ю. Петровский

62702. **Исследование непрерывного процесса адсорбции в колонне с несколькими псевдоожиженными слоями.** **Ф у к у д а, К а в а д з о э, Т ё** (多段流動層による連續吸着. 福田義民, 河添邦太朗, 趙容達), 生産研究, Сэйсан кэнкю, 1956, **8**, № 7, 21—22 (японск.)

Исследована адсорбция йода из водн. р-ра KJ активированным углем и приведены эксперим. данные о динамике процесса адсорбции. М. Гусев

62703. **Общие принципы экстракции в системе жидкость — жидкость.** **В и н ь е р о н** (Principes généraux de l'extraction liquide — liquide. V i g n e r o n M a u r i c e), Génie chim., 1956, **76**, № 6, 161—171 (франц.; рез. англ., исп.)

Рассмотрены общие принципы расчета экстракции для идеальных систем, а также приведены номограммы и принципиальные схемы лабор. установок.

З. Хаимский

62704. **Современное экстракционное оборудование.** **Х и р а т а** (最近の抽出裝置について 平田光穂), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, **7**, № 6, 47—50 (японск.)

Обзор. Библ. 15 назв.

62705. **Графический способ расчета экстракции при наличии флегмы.** **Э л л и с** (Graphical design calculations for extraction with reflux. E l l i s S. R. M.), Chem. and Process Engng, 1956, **37**, № 4, 123—125 (англ.)

62706. **Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции.** **З д а н о в с к и й А. Б.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та галургии, 1956, № 33, 219 стр., илл.

62707. **Диаграмма состояния влажного воздуха для расчетов процессов сушки.** **В и т е** (Graphische Darstellung von Dampf - Luft - Gemisch zuständen

für die Lösung trocknungstechnischer Aufgaben. Vits H.), Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1956, **22**, № 1, 9—20 (нем.)

Построена диаграмма (Д) т-ра—содержание воздуха—давление для смеси воздух — водяной пар, рекомендуемая вместо обычной Д Молье для влажного воздуха. Д позволяет определять физ. параметры при любых соотношениях воздуха и водяных паров и при различных давлениях. Пользование Д обеспечивает точность, требуемую при технич. расчетах процессов сушки. Введение корректирующих коэф. для учета влияния изменения общего давления смеси и отклонений от закона Льюиса необходимо лишь при повышенной точности расчетов. Изложены теоретич. основы построения Д, способы пользования ею и введения поправок. Э. Н.

62708. Проблемы расчета каталитического реактора. II. Корриган, Милс (Catalytic reactor design problems. II. Corrigan T. E., Mills W. C.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 8, 221—226 (англ.)

Разбираются вопросы расчета размеров реактора, работающего в адиабатич. условиях, кол-ва катализатора для заданной производительности и степени конверсии (x). Отмечается, что в случае фиксированного слоя катализатора его кол-во и размеры реактора находятся в прямой зависимости друг от друга. При работе с псевдоожиженным слоем катализатора эта зависимость значительно усложняется вследствие изменения плотности псевдоожиженного слоя со скоростью газа. Для реактора с фиксированным слоем катализатора предложена следующая схема расчета: рассчитываются или находятся для заданной области т-р (t) константы скорости р-ции, теплоты образования и теплоемкости. По имеющимся теплотам р-ций и теплоемкостям подсчитывается x и строится график $x = f(t)$. Для этого предварительно подсчитывается парц. давление исходных и конечных продуктов в интервале от $x = 0$ до $x = 0{,}95$, используя ур-ния материального баланса. Для каждого значения x по константам скорости р-ции при различных т-рах находят значения скорости р-ции r. По полученным данным строят график $1/r$ в зависимости от x. Из графика методом графич. интегрирования определяют интеграл $\int_0^{0,95}(1/r)x dx$. Так как $\int_0^{0,95}(1/r)x dx = F/W$, то, задаваясь значением скорости подачи газа F, можно получить кол-во катализатора W. Часть I. см. РЖХим, 1957, 17951. С. Крашенинников

62709. Теоретические замечания о скорости реакции в производственных условиях. Отакэ, Цутии (工業反應速度論に關する 1,2 の考察. 大竹傳雄, 土井伸夫), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **60**, № 6, 294—295 (японск.)

Рассмотрен процесс в реакторе циркуляционного типа и приведены ур-ния для расчета константы скорости р-ции. М. Гусев

62710. Метод приближенного расчета реактора. Адати, Ито (反應器能力近似計算の一方法. 安達醇, 伊藤文產, 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 8, 451—454 (японск.)

Описан метод определения производительности и размеров реактора для синтеза винилацетата на основе принципа подобия (см. также Matz W. Anwendung des Ähnlichkeitsgrundsatz in der Verfahrenstechnik, 1954). М. Гусев

62711. Исследование непрерывно действующего реактора с многолопастной мешалкой. Влияние размеров реактора на степень превращения для реакций второго порядка. Нагата, Эгути, Танака (多段翼液相連續反應裂置. 裂置擴大の影響と 2 次反應の轉化率. 永田進治, 江口彌, 田中 知治), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 4, 163—165 (японск.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 8848.

62712. Автоклавы со смотровыми стеклами. Мурахаси (可視オートクレーブについて. 村橋俊介), 高圧ガス協會誌, Коацу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1956, **20**, № 3, 1—8 (японск.)

Описаны смотровые стекла и соответствующие уплотнительные устройства, а также конструция опытного автоклава со смотровыми стеклами. Библ. 43 назв. М. Гусев

62713. Конструкция уплотнительных устройств для трубчатых реакторов. Гаш (Design of reactors and closures. Gasche Fred), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 838—840 (англ.)

62714. Унос твердых частиц в реакционных аппаратах с несколькими псевдоожиженными слоями. Камия (流動層の多段化と流動粒子の排出確率について. 神谷佐男), 化學工學, Кагаку когаку, Chem, Engng (Tokyo), 1955, 19, № 8, 412—416 (японск.; рез. англ.)

62715. Расчет и конструкция шнековых конвейеров. Поппер (Calculul şi construcţia transportoarelor elicoidale. Popper D.), Rev. chim., 1957, 8, № 2, 108—116 (рум.; рез. русск., нем.)

62716 К. Основные процессы и аппараты химической технологии. Касаткин А. Г. (Основни процеси и апарати в химичната технология. Касаткин А. Г. Прев. от рус. София, Наука и изкуство, 1956, 935 стр., ил., 30.60 лв.) (болг.)

Перев. См. РЖХим, 1956, 80348.

62717 Д. Гидродинамические свойства структурированных дисперсных смесей с учетом теплообмена с окружающей средой. Скрябин А. К. Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1957.

62718. П. Вспомогательное улавливающее приспособление для вертикальных электрофильтров (Dispositif de chambres de captage additionnelles dans les électro-filtres verticaux) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1109349, 24.01.56

К пластинчатому электроду *1* прикрепляется изогнутая пластина *2* из проводящего или непроводящего материала, которая препятствует выходу из электрофильтра неуловленных частиц, движущихся с газом в направлении, указанном стрелкой. З. Хаимский

62719 П. Метод извлечения ценных веществ из газов и очистки газов от сернистых соединений. Пашке, Еникке (Verfahren zur Gewinnung von Wertstoffen aus Gasen und zur Entschwefelung von Gasen. Paschke Erhard, Jaenicke Max). Пат. ГДР 10751, 22.11.55

Предлагается переработку газа, содержащего ценные в-ва и сернистые соединения, производить адсорбционным методом (РЖХим, 1957, 17978) в двух самостоятельных циклах. Свежий адсорбент используется для поглощения ценных в-в во 2-м цикле, а уже отработанный адсорбент — в 1-м цикле для очистки газа от сернистых соединений; это позволяет более полно использовать адсорбент в установке для очистки газов. А. Ровинский

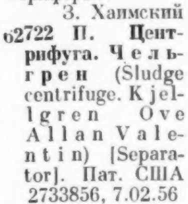
62720 П. Отделение масла от воды. Скей (Oil and water separation. Skae D.). Англ. пат. 739097, 26.10.55

Сепаратор представляет собой закрытый сосуд, разделенный вертикальными перегородками на ряд отдельных камер, по которым последовательно вниз и вверх движется от входа к выходу смесь масла и воды. Переход жидкости из одной камеры в другую осуществляется

посредством установленных в камерах труб, открытых снизу и снабженных на верхних концах переливными патрубками, проходящими через перегородку в соседнюю последующую камеру. Отверстия в перегородках размещены так, что уровень перелива в последующей перегородке выше, чем в предшествующей. В местах перелива помещены неглубокие лотки, в которых собирается и отводится масло из верхнего слоя смеси жидкостей.
Ю. Скорецкий

62721 П. Усовершенствование фильтрующих перегородок (Perfectionnements aux filtres et éléments filtrants) [British Filters Ltd]. Франц. пат. 1111568, 1.03.56

Фильтрующая перегородка (ФП) состоит из двух пористых пластин *1*, имеющих одну плоскую сторону *3* и одну сторону с желобами *5*, образованными выступами *4*. На этой же стороне находится уплотняющий рант *2*. ФП образуется склеиванием двух *1*, причем *2* обращены вверх в разные стороны. Изготовленная таким образом ФП приклеивается к стержню и свертывается вокруг этого стержня в спираль так, чтобы *3* находилась снаружи. Спираль заключается в обечайку, имеющую выпуклые днище и крышку. При подаче суспензии через штуцер в днище она распределяется по *5* и (так как *2* не пропускает ее в пространство под крышкой) фильтруется сквозь *1*. Фильтрат удаляется через штуцер в крышке. Осадок удаляется путем промывки фильтра обратным потоком фильтрата. ФП могут быть образованы путем наложения серии дисков из *1*, имеющих отверстие в центре. Между дисками попеременно то в центре, то на периферии имеются *2*. В данном случае суспензия подается в середину фильтра, а фильтрат удаляется с его периферии.
З. Хаимский

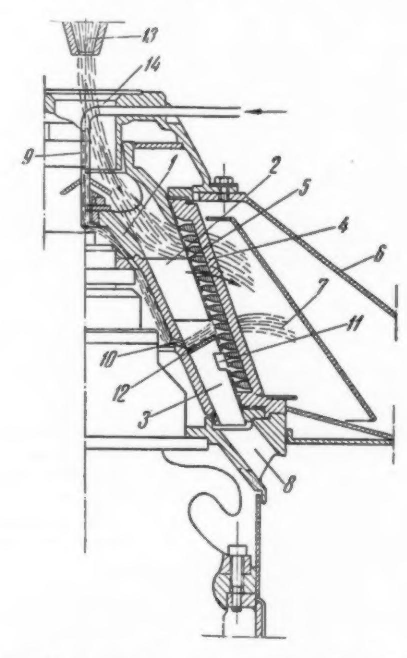


62722 П. Центрифуга. Чельгрен (Sludge centrifuge. Kjellgren Ove Allan Valentin) [Separator]. Пат. США 2733856, 7.02.56

Описана центрифуга для разделения суспензии твердых частиц в 2-фазной жидкости на осадок и оба жидких компонента, напр. воду и масло. Центрифуга состоит из двух конич. камер *1* и *2*, внутри которых смонтирован полый барабан *3*, на наружной поверхности которого укреплен винтовой шнек *4*. Барабан *3* вращается от приводного вала *5*. Обрабатываемая суспензия подается по трубе *6*. Отделенный шлам с помощью шнека направляется к отверстию *7* и удаляется. Осветленная жидкость через перелив *8* стекает в нижнюю камеру *2*, где разделяется на легкий и тяжелый компоненты, которые удаляются через отверстия *9* и *10*, расположенные на разных расстояниях от оси вращения. Б. Сумм

62723 П. Вертикальная центрифуга со шнековой выгрузкой (Appareil pour séparer les particules solides d'une suspension liquide et pour sécher ces particules) [Les Constructions Guinard]. Франц. пат. 1109912, 3.02.56

Центрифуга состоит из внутреннего вращающегося конуса *1* со спиральными лопастями *2* и *3* и внешнего вращающегося перфорированного конуса *4* с фильтрующей тканью *5*. Суспензия подается из сопла *13* и через



отверстие *14* поступает в пространство между *1* и *4*, распределяясь по поверхности *5* за счет центробежной силы и перемещаясь вниз под действием *2*, имеющих отличную от *4* окружную скорость. Фильтрат и промывная вода удаляются из камеры *7*. Отжатые кристаллы (К) поступают в кольцевое пространство между *2* и *3*, заполняя его полностью и замедляя, ввиду отсутствия в этом пространстве лопастей и наличия конич. кольца *12*, свое перемещение вниз. Сюда через трубопровод *9* и отверстия *10* поступает промывная вода, которая с помощью *12* распределяется равномерно в массе К, промывая их. Для уменьшения влажности К в *3* имеются вырезы *11*, создающие вторую кольцевую зону с замедленным перемещением К. Промытые К удаляются через камеру *8*. Центрифуга заключена в кожух *6*.
З. Хаимский

62724 П. Способ нагревания электрических печей сопротивления до высокой температуры. Хеглунд, Ренквист (Sätt att uppvärma elektriska motståndsugnar och — apparater till höga temperaturer. Hägglund E. H. M., Rehnquist N. G.) [AB Kanthal]. Шведск. пат. 153961, 3.04.56

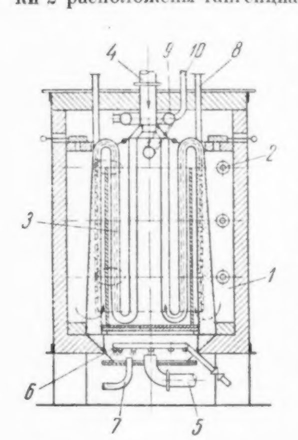
Способ нагревания электрич. печей, в которых электросопротивление в окислительной атмосфере имеет т-ру 1400° и выше, отличается тем, что применяют со-

противление из сплава, содержащего ⩾50% Mo, напр., MO 60 и Si 40 или Mo 65, Si 30 и SiO_2 5.

К. Герцфельд

62725 П. Печь для термической и химической обработки. Сентнуа (Procédé et four de traitement et de transformation thermique physique et chimique. Saintenoy Gaston-Francisque). Франц. пат. 1113102, 23.03.56

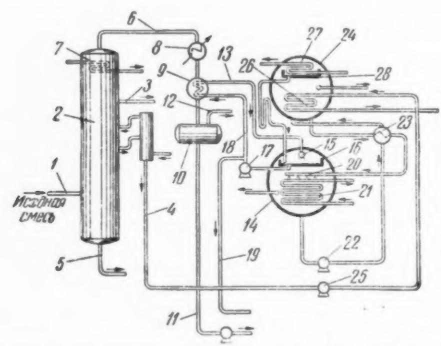
Печь состоит из кольцевой топки *1*, в которой форсунки *2* расположены тангенциально. Нагревательные элементы *3* выполнены в виде секторов так, что их сечение увеличивается от центра к периферии. Обрабатываемая смесь газов подается через трубопровод (Т) *4*, и, пройдя *3*, выходит через Т *5*, подвергаясь в нижней части аппарата охлаждению водой, подаваемой разбрызгивающими устройствами *7*. Вода удаляется через Т *6*. Катализатор поступает в *3* через Т *8*. Дымовые газы удаляются через коллектор *9* и Т *10*. Печь имеет высокий термич. к. п. д.



З. Хаимский

62726 П. Процесс фракционирования и аппаратура для его осуществления. Эрвин (Fractionation process and apparatus. Irvine Robert L.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2742407, 17.04.56

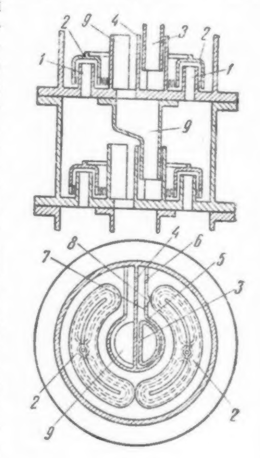
Установка для непрерывного фракционирования многокомпонентных смесей в широком диапазоне т-р кипения (напр., сырой нефти) отличается применением абсорбционной холодильной машины, работающей на отбросном тепле продуктов разделения. Исходная смесь по линии *1* поступает в ректификационную колонну *5*, работающую под атмосферным давлением, в которой получают ряд промежуточных фракций, выводимых по линиям *3* и *4*, нижний продукт, отбираемый по линии 5, и дистиллят, содержащий неконденсированные компоненты и отбираемый по линии *6*. Для образования флегмы служит конденсатор *7*, охлаждаемый обычно исходной смесью, поступающей в *2*. Дистиллят из *2* поступает в конденсатор *8*, где охлаждается водопроводной водой, а затем во второй конденсатор *9*, через который циркулирует вода, охлажд. до 4—10°. Конденсирующиеся компоненты отделяются в сепараторе *10*, откуда выводятся по линии *11* в сборник, а несконденсированный остаток выводится по линии *12*. Циркуляционная вода из *9*, где т-ра ее повысилась, по линии *13* направляется в испаритель — абсорбер *14*, куда вводится через разбрызгиватель *15*; так как в *14* поддерживается пониженное давление, то происходит частичное испарение воды, сопровождающееся понижением ее т-ры. Охлажд. вода собирается в сосуд *16*, откуда с помощью насоса *17* по линии *18* направляется в *9* или по линии *19* к другому потребителю. Пары воды, образующиеся в *14*, поглощаются абсорбентом — водн. р-ром LiBr, который поступает в *14* через разбразгиватель *20*; теплота абсорбции отводится охлаждающей водой, протекающей через змеевик *21*. Неконденсирующиеся газы отсасываются из *14* вакуум-насосом, который используется также для понижения давления в системе при пуске. Разб. р-р LiBr насосом *22* через теплообменник *23* подается в кипятильник *24*, обогреваемый жидкой промежуточной фракцией из *2*, которая подается насосом *25* в змеевик *26*. Упаренный р-р LiBr выводится из *24* через *23* и возвращается в *14*, а водяные пары, образовавшиеся в *24*, конденсируются на поверхности *27*, охлаждаемой проточной водой, стекают в сборник *28*, а оттуда возвращаются в *16*.



Ю. Петровский

62727 П. Колпачковые колонны (Bubble cap columns) [North Thames Gas Board]. Англ. пат. 731667, 15. 06. 55

Предлагается конструкция колпачковой тарелки с распределением текущей по ней жидкости в соответствии с числом прорезей в колпачке. Тарелка имеет патрубки *1* криволинейной формы, служащие для прохода газа или пара с нижележащей тарелки, которые прикрыты двумя колпачками *2* с прорезями, погруженными в слой жидкости на тарелке. Жидкость стекает с вышележащей тарелки по переливному стакану *3* и попадает в отсек, образованный глухой радиальной перегородкой *4* и перегородкой *5*, в нижней части которой имеются два отверстия *6* и *7* для выхода жидкости на тарелку; размер отверстий выбирается с таким расчетом, чтобы кол-ва протекающей через них жидкости были пропорциональны числу прорезей на внешней и внутренней поверхностях *2*. Перегородка *5* имеет выступ *8*, соприкасающийся с *2* и препятствующий перемешиванию потоков жидкости, которые движутся по часовой стрелке к переливному стакану *9* и через него попадают на нижележащую тарелку.



Ю. Петровский

62728 П. Аппарат для молекулярной дистилляции. Перри, Кокс (Appareil de distillation sous vide. Perry Edmond S., Cox Dean S.) [Eastman Kodak Co.]. Франц. пат. 1108718, 17.01.56

Аппарат состоит из корпуса *1*, снабженного электрич. нагревательным устройством, и заключен в керамич. кожух *3*. Верхняя часть *1* охлаждается воздухом и имеет желоб *4* с патрубком *5* для отвода дистиллята. Конденсатор *6* состоит из двух соосных труб (Т) *7* и *8*, между которыми циркулирует охлаждающая жидкость. *6* разделен на зоны высотой ∼5 *см*, в конце которых приварены конич. насадки *9*, направляющие конденсат во вращающиеся кольцевые желоба *10*; конденсат за счет центробежной силы поднимается по Т *11*

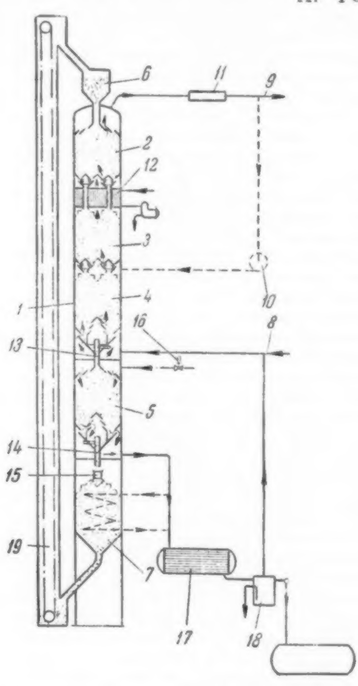
на две зоны выше и орошает *1*. При этом пленка жидкости, стекающая по внутренней поверхности *1*, все время обогащается труднолетучим компонентом и выводится из аппарата через отверстие *16* и Т *17*. К штанге *12*, вращающей *10*, на лапках *13* прикреплена цепь *14*, равномерно распределяющая пленку жидкости на *1*. Питание осуществляется через Т *15*; вакуум создается через Т *19*. Охлаждающая жидкость поступает через Т *18* и уходит через Т *20*. Вращающиеся части создают турбулентность парового потока. Отсасываемые пары проходят через отверстия *21* внутрь *6*, где они конденсируются. Прямому ходу паров мешает вращающийся экран *2*. Аппарат очень эффективен и имеет незначительное сопротивление.

З. Ханмский

62729 П. Извлечение веществ из газовых смесей адсорбционным методом. **Ф о л ь м е р** (Verfahren zur Gewinnung von wertvollen Stoffen aus gasförmigen Mitteln durch Adsorptionsmittel. V o l l m e r W e n d l i n) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 950121, 4.10.56

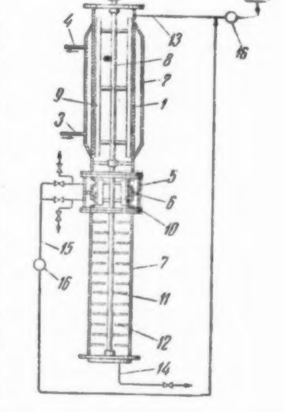
Адсорбционный метод извлечения в-в из газовых смесей отличается тем, что процесс адсорбции протекает в непрерывно движущемся слое сорбента (С), причем достигается полное использование емкости С и некоторое ректифицирующее действие, а процесс десорбции сорбированного газа осуществляется в неподвижном слое С, что способствует полному извлечению ценных в-в с одновременным повышением четкости фракционирования. Аппарат представляет собой колонну *1* с осушительной зоной *2*, охладительной зоной *3*, адсорбционной зоной *4*, десорбционной зоной *5* и двумя бункерами: верхним *6* и нижним *7*. Исходная смесь подается по трубе *8* и проходит через *4*; оставшийся газ проходит также через *3* и *2*, где охлаждает и сушит С, а затем удаляется по трубе *9*. При необходимости увеличить поток газа через *3* и *2* может быть устроена система рециркуляции, включающая газодувку *10* холодильник *11* для конденсации паров. Для улучшения сушки между *2* и *3* может быть также смонтирован теплообменник *12* для нагревания движущегося С. В десорбер *5* С попадает непрерывно по трубе *13*, а удаляется оттуда по трубе *14*, снабженной затвором *15*, действующим периодически, но разгружающим *5* значительно быстрее, чем она заполняется; таким образом по мере заполнения С остается в *5* неподвижным. Десорбция осуществляется паром, который подается по трубе через автоматич. регулирующий клапан *16*. Смесь пара с десорбированным газом проходит через конденсатор *17*, конденсат отделяется в конденсатоотводчике *18*, а десорбированный продукт возвращается в исходную смесь. С из *5* разгружается в *7*, откуда транспортером *19* подается в *6*.

А. Ровинский



62730 П. Усовершенствование процесса дробной кристаллизации. **М а к-К е й** (Perfectionnements a la séparation de cristaux et á un appareil pour la réaliser. M c K a y D w i g h t L a m a r) [Phillips Petroleum Co.]. Франц. пат. 1111151, 23.02.56

Колонна для проведения процесса дробной кристаллизации состоит из кристаллизатора *1*, рубашки *2* с патрубками *3* и *4* для входа и выхода охлаждающего в-ва, фильтра *5*, разделенного перегородкой *6* на две части, и нижней части *7*. По всей длине колонны проходит вал *8*, на верхней части которого укреплены ножи *9* для съема кристаллов (К) со стенки *1*. На средней части вала *8* укреплены ножи *10* для съема К с фильтрующей сетки. На нижней части вала *8* укреплены лопасти *11*, вращающиеся между неподвижными лопастями *12* и препятствующие образованию сплошной массы К. Смесь поступает через трубопровод *13*. Проходя через *1*, более тугоплавкий компонент кристаллизуется и под действием силы тяжести перемещается вниз. Перемещаясь вдоль *7*, К встречают на своем пути жидкую фазу, все более обогащенную расплавленным туго-



плавким компонентом, и постепенно отмываются от окклюидированного легкоплавкого компонента. На дне 7 К расплавляются расположенным здесь нагревательным элементом. Часть жидкости уходит через трубопровод *14* в виде готового продукта, а часть поднимается вверх, промывая К, затем через *5* уходит по трубопроводу *15* и возвращается в цикл. Часть жидкости, в случае необходимости, выводится из цикла. То же относится и к жидкости, уходящей из верхней части *5*. Для перемещения жидкости служат насосы *16*. З. Х.

62731 П. Аппарат для проведения каталитических реакций. Браммерстедт (Catalyst vessel. Brummerstedt Egon F.) [Joster Wheeler Corp.]. Канад. пат. 509465, 25.01.55

В цилиндрич. вертикальном аппарате слой мелкоизмельченного катализатора поддерживается на горизонтально расположенной решетке, состоящей из параллельных полых металлич. перекладин (П) прямоугольного сечения; при этом ширина П больше ширины щелей между ними. Щели через определенные интервалы перекрыты стальными полосами, которые привариваются к верхней поверхности П. Применение полых П позволяет осуществлять отвод или подвод тепла в контактирующей системе. Б. Сумм

62732 П. Обработка псевдоожиженных твердых веществ. Матесон, Холл (Treating subdivided solids. Matheson George L., Hall Homer J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2711387, 21.06.55

Запатентована установка для обработки псевдоожиженных твердых в-в продуванием через них газа. Газ по трубе *1* входит в аппарат *2*, в котором на решетке 3 находится слой твердых частиц (Ч) размером до 500 μ. Скорость газа поддерживается в таких пределах, чтобы обеспечить псевдоожижение Ч. При этом более крупные Ч размером ~500 μ перемещаются по всему объему слоя и попадают в отсек *4*, куда по трубе *5* подается газ с большей скоростью. Это приводит к тому, что мелкие Ч размером до 200μ уносятся вверх и происходит обогащение слоя более крупными Ч, которые периодически удаляются по трубе *6*. Мелкие Ч, уносимые потоком газа из псевдоожиженного слоя, задерживаются циклоном *7* и по трубе *8* снова вводятся в аппарат. Газ уходит по трубе *9*. Ч подаются в *2* по трубе *10*.



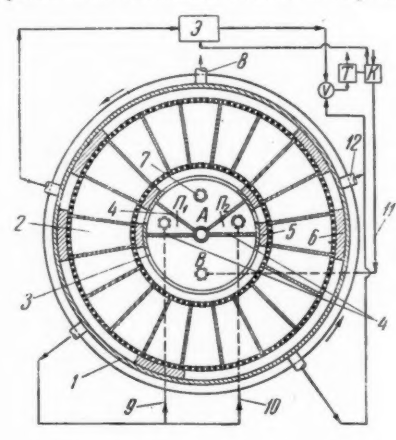
Е. Бодров

62733 П. Метод и аппарат для обработки твердых частиц газом (Procédé et appareil pour traiter les grains et les matières semblables au moyen d'un milieu gazeux) (Aktiebolaget Svenska Fläktfabriken). Франц. пат. 1110100, 6.02.56

Аппарат для взаимодействия твердых частиц с газом представляет собой горизонтальный сосуд (С) с перфорированным дном, имеющий в одном конце бункер с затвором для подачи твердого материала. Затвор связан с поплавком и поддерживает постоянный уровень псевдоожиженного слоя. С другого конца С установлено приспособление для удаления готового продукта (пневмоэлеватор). Время пребывания регулируется изменением скорости выгрузки. Газ для обработки твердых частиц подается с помощью вентилятора в камеру предварительной обработки, расположенную под дном аппарата, где он может быть нагрет паром, дымовыми газами, высушен с помощью хим. осушителя или подвергнут другой обработке, после чего он поступает через перфорированное дно в С, где взаимодействует с твердыми частицами. З. Хаимский

62734 П. Система продувки вращающегося конвертера. Тейер (Rotary converter purging system. Thayer Clarence H.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2739928, 27.03.56

Описан аппарат для одновременного проведения всех *4* стадий процесса каталитич. превращения жидких углеводородов (р-ция, продувка, регенерация, продувка). Внутри цилиндрич. кожуха *1* вращается заполненный гранулированным катализатором барабан *2* с перфорированными боковыми стенками. Вертикальные



перегородки разделяют барабан на ряд камер, не сообщающихся между собой. Соосно с барабаном установлен неподвижный сосуд *3* с 4 окнами в боковой поверхности. Вертикальные перегородки *4*, расстояние между которыми определяется соответственно длительности протекания отдельных стадий процесса, делят *3* на секции. Кольцевые пространства между барабаном, кожухом и *3* разделены на камеры перегородками *5* и *6*. Обрабатываемая жидкость по трубе *7* снизу подается в секцию *А* сосуда *3*, из которой она направляется в соответствующие камеры барабана. Продукты р-ции удаляются по трубе *8*. Регенерация катализатора производится воздухом, который под давл. 1,75 *кг/см²* нагнетается компрессором *К* по трубопроводу *11* в секцию *В* сосуда *3*. Дымовые газы, образующиеся при регенерации, отводятся двумя потоками, различающимися по содержанию O_2, которое возрастает в направлении вращения барабана от 1—3% до 10—15%. Поток с незначительным содержанием O_2 по трубам *9* и *10* подается в камеры $П_1$ и $П_2$ и используется для продувки катализатора. Газы, продувающие катализатор, который загрязняется в результате р-ции, направляются далее в экономайзер *Э* и сжигаются. Продукты сгорания, смешиваясь с потоком с высоким содержанием O_2, используются для получения пара, после чего под давл. 1,4 *кг/см²* поступают в турбину *Т*, вращающую вал компрессора. Газы, использованные для продувки катализатора после регенерации, удаляются из аппарата по трубе 12. Б. Сумм

62735 П. Сосуд для сжатых и ожиженных газов. Грюнвальд (Behälter für verdichtete und verflüssigte Gase. Grünwald Hans). Пат. ФРГ 949403, 20.09.56

Приспособление позволяет предотвратить внезапное прекращение подачи газа после опорожнения резервуара (Р), с ожиженным газом. Внутри Р около дна мон-

тируется резервный Р, снабженный вентилем, маховик которого выведен наружу. Резервный Р также заполнен ожиженным газом. При нормальном поступлении газа из основного Р вентиль закрыт. При опорожнении основного Р вентиль открывают и содержимое резервного Р начинает поступать в основной Р, что дает возможность не прерывать подачи газа в произ-во на то время, пока будет подключен другой Р.

Н. Баскина

См. также: Гидродинамич. процессы: очистка газа от H_2S 61033. Сероочистка 61034. Методы фильтрации при очистке нефтепродуктов 61490. Производительность вращающихся фильтров 62361. Фильтрация свекловичного сока 62373. Процессы массопередачи: новый принцип ректификации 62184. Диффуз. аппараты 62358. Ректификация этилового спирта 62397

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

62736. Автоматизация химической промышленности. **К л а р к** (Automation and — the chemical industry (Extract of a lecture). C l a r k e W. B.), Austral. Plastics, 1956, **12**, № 135, 7—9 (англ.)

Освещаются общие вопросы автоматизации хим. пром-сти в Австралии. Б. Вольтер

62737. Автоматизация химических заводов. Б л о м (Die Automatisierung chemischer Fabriken. B l o m A. V.), Chimia, 1957, **11**, № 1, 6—13 (нем.)

Приводятся основные термины и понятия, применяемые в теории регулирования. Показано построение контура регулирования и применение статистич. методов для определения средней пробы продукта. Рекомендуется применение модельных электронных установок при проектировании автоматизации хим. процессов. Указывается, для регулирования каких параметров следует применять пропорциональные, астатич. и изодромные регуляторы, а также регуляторы с предварением. Приведена блок-схема автоматизации управления з-дом с применением счетно-решающего устройства. В качестве новых методов измерений и приборов для контроля и регулирования качества продукта упоминаются: ультразвуковой вискозиметр; паро-газовая хроматография; автоматич. титрометр и др. Применение автоматич методов контроля позволяет получать такое кол-во информации о процессе, что ее вручную обрабатывать невозможно и необходимо записывать ее на магнитной ленте или на перфокартах для машинной обработки и получения соответствующих импульсов для управления процессом. И. Ихлов

62738. Техника регулирования и автоматический завод. Т а у н е н д (Control engineering and the automatic process plant. T o w n e n d D. S.), Trans Soc. Instrum. Technol., 1957, **9**, № 1, 13—22. Discuss., 22—25 (англ.)

Под полностью автоматизированным произ-вом подразумевается такое произ-во, которое после задания определенных условий, напр. максим. производительности и заданного качества продукта, может быть пущено нажатием кнопки, и после этого будет непрерывно работать без вмешательства человека до тех пор, пока его не остановят нажатием другой кнопки. Для создания такого произ-ва необходимо знание следующих данных: 1) влияние различных параметров процесса на качество выходящего продукта; 2) динамич. характеристик процесса и оборудования; 3) величины и распределения возмущений; 4) динамич. характеристик измерительной и регулирующей аппаратуры; 5) критериев, определяющих рабочие условия процесса (в основном экономич.). К регулирующей аппаратуре предъявляются следующие требования: 1) повышение точности датчиков для измерения физ. параметров процесса, как то: т-ры, давления, расхода, уровня и т. п.; 2) наличие точных приборов для измерения качества входящего и выходящего продуктов (включая линию отбора и подготовки пробы для анализа); 3) наличие устройств для передачи сигнала от вышеуказанных измерительных устройств (существующие устройства могут обеспечить точность до +0,5%, однако в некоторых случаях требуется точность в 0,1%); 4) наличие устройств для измерения сигнала и его преобразования в форму, удобную для применения счетно-решающими устройствами; 5) наличие главного регулятора (счетно-решающей установки); 6) быстродействие регулирующего устройства. Для примера приводится схема регулирования подогревателя с паровой рубашкой. Показывается построение структурной схемы регулирования этого процесса. Показана типовая схема управления процессом с указанием линий связи и управления внутри процесса и, через центральный щит управления, с оператором. При автоматизации управления процессом возможны 2 варианта: 1. Главный регулятор (счетно-решающее устройство) воздействует на заданные значения отдельных регуляторов процесса. 2. Этот регулятор воздействует непосредственно на регулирующие органы процесса. 1-й способ может быть легче осуществлен путем эволюционного перехода от существующих автономных регуляторов. 2-й метод экономически выгоднее, так как в нем отсутствуют индивидуальные регуляторы. Указывается случай, когда быстродействующая счетно-решающая машина подсчитала возможность повышения производительности на 20—25%, что и было достигнуто на практике. Указывается на применение цифровых печатающих устройств для получения и частичной обработки информаций о процессе. В заключение указывается, что на сегодняшний день полная автоматизация произ-ва еще невозможна и мы находимся примерно на полпути к решению этой проблемы. И. Ихлов

62739. Путь к автоматическому заводу. Б и ш о п (Bridging the gap to the automatic factory. B i s h o p J o h n F.), ISA Journal, 1957, 4, № 1, 19—21 (англ.)

Одним из средств, ведущих к автоматизации, является применение быстродействующих счетно-решающих устройств, значительно ускоряющих получение и обработку информации о процессах, протекающих на з-де и делающих возможным применение этой информации для целей автоматич. управления процессом, так как запаздывания в получении информации значительно сокращаются. К вопросу об автоматич. з-де необходимо относиться как к н.-и. проблеме; вложения не окупаются сразу же, но через некоторое время дадут стократную прибыль. В настоящее время необходимо вводить в эксплуатацию дискретные счетно-решающие регистрирующие устройства для получения статистич. материала, на базе которого можно будет составлять ур-ния протекания процессов произ-в и самого произ-ва в целом. Где это возможно, уже сейчас следует вводить дискретные машины в контур регулирования. И. И.

62740. Промышленные контрольно измерительные и регулирующие приборы. Д е м а р л ь (Le contrôle industriel. D e m a r l e s F.), Ind chim., 1957, 44, № 474, 3—13, Repr.- Ind. chim., 1956, oct., 301—307 (франц.)

Лекция для студентов порохового техникума. Описаны применяемые в хим. пром-сти контрольно-измерительные приборы и регуляторы давления, т-ры, уровня, конц-ии и пр. З. Хаимский

62741. Объекты регулирования и регуляторы в процессах гидрирования при высоком давлении. К у н д т (Regelstrecken und Regler in der Hochdruckhydrierung.

Kundt W.), Regelungstechnik, 1956, **4**, № 12, 302—308 (нем.)

Вследствие того, что процессы гидрирования протекают при высоких давлениях (до 700 *кГ/см²*) и т-рах (400—500°) потребовалась разработка спец. приборов и регуляторов. Для примера приведена принципиальная схема контроля и регулирования одного из процессов гидрирования с установкой регуляторов высокого давления. Разработан регулятор уровня в сосудах высокого давления с применением магнитной передачи от буйка в поплавковой камере к системе сопло-заслонка пневматики. В регуляторе предусмотрена обратная связь по перемещению (следящая система). В другом регуляторе положение уровня измеряется кольцевыми весами, преобразующими его в давление сжатого воздуха. Это давление воздействует на другие кольцевые весы, снабженные электроконтактным устройством, управляющим мотором исполнительного механизма регулирующего вентиля. Обратная связь осуществлена через систему тросов, перемещающих напорные склянки, в одной из которых находится поплавок, механически связанный со вторыми кольцевыми весами. Таким образом получается изодромная характеристика регулятора. Описана конструкция датчика для измерения разности давлений (0—30 *кГ/см²*) при высоком статич. давлении. В датчике применена геликоидальная измерительная пружина. Связь этой пружины со вторичным прибором производится через магнитную передачу и электрич. следящую систему. Для управления клапанами высокого давления разработаны спец. беспружинные исполнительные механизмы с 2 мембранами. Мембраны управляются через позиционер, причем так, что когда давление, подаваемое к одной из мембраны, растет, давление, подаваемое к другой мембране, падает. Исполнительный механизм снабжен переключающим устройством для перехода на ручное управление вентилем. И. Ихлов

62742. Прибор для измерения вакуума. Манолеску (Aparate pentru măsurarea vidului molecular. Manolescu S.), Metrol. apl., 1956, **3**, № 6, 29—30 (рум.; рез. русск., франц.)

Прибор состоит из 2 коаксиальных латунных цилиндров, у которых по образующей вырезаны и отогнуты к внешней стороне лопасти. Внутренний цилиндр вращается от мотора со скоростью 3600 об/мин, а наружный связан с противодействующей пружиной, и на одном его торце укреплена указывающая стрелка. Поворот наружного цилиндра пропорционален давлению. Пределы измерения 0—20 *мм* рт. ст. З. Хаимский

62743. Регулятор давления хлора. Уэлесс (Small but significant. Wheless Robert), Instrumentation, 1956, **9**, № 2, 20—21 (англ.)

Фирма Honeywell разработала для отбеливающей установки крупнейшей бумажной фабрики фирмы Camp Manufacturing Co. регулятор (Р) давления прямого действия для стабилизации давления хлора (I), выдавливаемого воздухом из цистерн. Расход I до 1 *т/час*. До установки этого Р давление I не удавалось поддерживать постоянным вследствие неизбежных больших возмущений, связанных со сменой цистерн. Р выполнен в виде мембранного 2-седельного бессальникового клапана и фактически работает как Р равенства давлений. На мембрану Р сверху подается через редуктор сжатый воздух давл. 3,5 *кГ/см²*, а снизу мембрана соединена с линией I, в результате чего давление I поддерживается также равным 3,5 *кГ/см²*. Корпус Р изготовлен из литой стали, а золотник — из коррозионностойкой аустенитной нержавеющей стали. Для защиты воздушной коммуникации от попадания I при утечках через мембрану, последняя сделана двойной и промежуток между обеими мембранами соединен с атмосферой. Нижняя резиновая мембрана защищена от действия I при помощи листового тефлона толщиной 0,8 *мм*. Отсутствие сальника делает этот Р весьма надежным в эксплуатации, вследствие чего он проработал с ноября 1954 г. без обслуживания. И. Ихлов

62744. Измерение расхода жидкостей в химической промышленности. Часть II и III. Бадя (Măsurarea debitelor fluidelor în processele chimice. Partea II, III. Badea L.), Metrol apl., 1956, № 8, 9—12; № 9, 3—8 (рум. рез. русск., франц.)

Во 2-й части рассматриваются схемы присоединения дифманометра к дроссельному устройству в расходомерах переменного перепада. В 3-й части описываются расходомеры переменного перепада, расходомеры с заслонкой и с переливом, различного рода объемные расходомеры (газовые часы, ротационные, поршневые и т. п.) и расходомеры с вращающейся крыльчаткой, а также принципиальные схемы ультразвукового, термич., электромагнитного и ионизационного расходомеров. Начало см. РЖХим, 1957, 29355. И. Ихлов

62745. Расходомеры переменного сечения. Колман (Variable area flow meters. Coleman M. C.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1956, **34**, № 4, 339—350 (англ.)

Приводятся история развития расходомера (Р) переменного сечения (постоянного перепада) и его теория. Доказывается, что миним. погрешность от изменения плотности измеряемой жидкости при измерении весового расхода получается при плотности поплавка, равной удвоенной плотности жидкости. Отмечается влияние вязкости на показания Р и приводятся формы поплавков, дающие малую зависимость показаний от вязкости. Основным мероприятием, уменьшающим влияние вязкости, является применение поплавка, имеющего корпус с острой кромкой, направленной навстречу потоку. Для повышения точности показаний поплавок должен двигаться по направляющим, для чего или поплавок имеет продолжение в виде штока, скользящего во втулках, или внутри конич. трубки сделаны направляющие выступы. Для измерений с меньшей точностью можно применять гладкую трубку, без направляющих. Для малых расходов применяют в качестве поплавка шарик, который обладает тем преимуществом, что его можно точно изготовить. Фирма Fischer & Porter Ltd выпускает указывающие Р (Flowrator) со стеклянными трубками и Р с пневматич. датчиками и магнитной передачей (Magnabond). Для измерения больших расходов рекомендуется устанавливать Р параллельно диафрагме. Если пренебречь падением давления в Р и подводящих трубках, то перепад давления на диафрагме, установленной в линии Р, будет равен перепаду давления на основной диафрагме, и соотношение расходов через обе диафрагмы будет равно отношению их диаметров. При этом отсутствует присущая диафрагме нелинейность шкалы. И. Ихлов

62746. Метод измерения абсолютного расхода газа при глубоком вакууме. Барр, Монгоден, Прево (Une méthode absolue de mesure des vitesses de pompage en régime moléculaire. Barre R., Mongodin G., Prevot F.), Vide, 1956, **11**, № 61, 25—27 (франц.)

Применен принцип измерения переменного перепада при проходе газа через диафрагму с тонкой стенкой. Расчет производится по ф-ле: $S = C(P_1 P_2^{-1} - 1)$, где $C = 11{,}7A\ (29\ M^{-1})^{1/2}$ (S — расход, C — коэф., P_1 — давление до диафрагмы, P_2 — давление после диафрагмы, A — площадь отверстия в диафрагме, M — мол. вес газа). P_1 и P_2 измеряются ионизационными манометрами. $P_1 \cdot P_2^{-1}$ выбирается в пределах 3—5. Абс. давление газа 10^{-4} *мм* рт. ст. Этим методом был измерен S, равный 61 *л/сек*. Высказано предположение о возможности измерения S, равного нескольким тысячам *л/сек*. З. Хаимский

62747. Дискуссия по статье: П а ш е к «Расходомер с дроссельным органом в форме колена трубопровода». К р а м п е р а (Základni rovnice kolenového průtokoméru. K r a m p e r a M.), Strojísenství, 1956, **6**, № 11, 769—773 (чешск.; рез. русск., нем. англ.)

Приводятся поправки к расчетам, оцениваются практич. преимущества коленчатых расходомеров в конкретных условиях (при ориентировочных измерениях, при определении относительных изменений потока и др.). К РЖХим, 1955, 16739 Т. Бржевская

62748. Схемы установки манометрических расходомеров. К р о п а ч е в с к и й (Schematy układów przepływomierzy manometrycznych. K r o p a c z e w s k i W o j c i e c h), Pomiary, automat., kontrola, 1956, **2**, № 12, 463—467 (польск.)

62749. Некоторые зарубежные измерительные приборы пылетехники. Ш а т и л ь А. А., Теплоэнергетика, 1957, № 2, 58—60

Описание приборов, применяемых при пневмотранспорте угольной пыли в топки паровых котлов. Приведены схема и общий вид разработанного в Австрии электростатич. прибора для измерения малых конц-ий пыли в запыленном газе (до 3 *г/м³*), при помощи которого можно производить измерение поля конц-ий в сечении газохода с миним. затратой времени. Прибор автоматически регулирует процесс в зависимости от пылесодержания газа. Представлены схема прибора для измерения весового расхода угольной пыли в потоке аэросмеси при конц-иях $0{,}5 \div 1{,}4$ *кг/м³* и ф-ла для расчета расхода пыли. Гарантируемая максим. погрешность прибора $\pm 5\%$. Для измерения и регистрации расхода гранулированных материалов (дробленого угля). Британской научно-исследовательской ассоциацией железа и стали был изготовлен и испытан самопишущий прибор для коксовой мелочи и железной руды. Прибор измерял расходы от 0,45 до 1,77 *кг/сек* с точностью $\pm 2{,}5\%$. В США разработан прибор, названный массомером, измеряющий расход измельченных твердых материалов, жидкостей и шламов. Точность показаний прибора $\pm 1\%$ от измеряемого расхода (в пределах ($10 \div 100\%$ максим.). Прибор для скоростного определения фракционного состава пыли с размерами частиц $1 \div 250$ μ под названием «микромерограф» изготовляется английской фирмой Sharples Centrifuges. Для анализа требуется от 15 мин. до 3 час. в зависимости от уд. веса и фракционного состава пыли. «Микромерограф» может заменить сита и воздушные сепараторы при определении фракционного состава угольной пыли ($\gamma_n \approx 1{,}4$ *г/см³*) и летучей золы ($\gamma_з \approx = 2{,}0$ *г/см³*). М. Людмирский

62750. Измерение влажности с помощью психрометра. В о й к у (Măsurarea umidităţii în halele industriale cu psihrometrul. V o i c u V i c t o r), Metrol. apl., 1956, № 11, 38—41 (рум.; рез. русск., франц.)

Описаны простые психрометры; приведены психрометрич. номограммы и таблицы. З. Хаимский

62751. Газовая хроматография в производственных потоках. Ф у л л е р (Gas chromatography in plan streams. F u l l e r D a v i d H.), ISA Journal, 1956, **3**, № 11, 440—444, A6 (англ.)

Фирмой Foxboro Company разработана установка для анализа газов и паров производственных потоков методом газовой хроматографии. Метод заключается в разделении газа на отдельные компоненты и кондуктометрич. измерения конц-ии этих компонентов в несущем газе. В установку подается непрерывно несущий газ и периодически отмеренное кол-во исследуемого газа. В качестве несущего газа применяется N_2 с расходом от 20 до 30 *см/мин*. Для дозировки исследуемого газа применен 4-ходовой кран, при повороте которого на 90° отмеряется определенная порция газа. Разделение происходит в колонке диам. 5 *мм*, длиной от 75 до 300 *мм*, заполненной активированным Al с размером частиц 100—200 меш. Система дозировки газа и колонка раздельно термоизолированы и термостатированы, причем для работы при т-рах, ниже окружающей, предусмотрен змеевик для охлаждения. Система дозировки, колонка и датчик фиксирующего газоанализатора помещены во взрывобезопасный кожух, размещаемый около точки отбора. Сигналы датчика регистрируются обычным электронным прибором, который превращает их в пневматич. сигналы. Одновременно (селектором, по времени) устанавливается необходимый для каждого компонента масштаб импульса. Дальше импульсы интегрируются пневматич. изодромным регулятором, причем коэф. интегрирования устанавливается тем же селектором (различный для каждого компонента). Готовый сигнал давления, через повторитель, передается элементам пневматич. памяти, которыми являются емкости в виде сосудов. После заряда соответствующей емкости давление в интеграторе сбрасывается до нуля, чем устраняется также дрейф нуля датчика. Давление в элементах памяти регистрируется многоточечным пневматич. регистратором. Установка цвета записи производится тем жа селектором, который направляет измерительный сигнал в нужную емкость. Тот же селектор определяет цикл измерения. Можно отказаться от интегрирования сигналов и регистрировать только их амплитуду. В этом случае интегратор не нужен. В зависимости от состава паро-газовой смеси выбираются длина и насадка разделительной колонки, цикл работы прибора и времени выхода отдельных компонентов (на селекторе). Желательно работать при миним. т-ре разделительной колонки, однако эта т-ра должна быть выше точки кипения любого из компонентов. Разделение компонентов требует меньше времени, если компонент с большей конц-ией выделяется сначала, а с меньшей — после. Время одного цикла анализа от 5 мин. (для смеси CH_4, C_2H_6, C_3H_8) до 30 мин. (для смеси C_2H_6, C_2H_4, C_3 и C_4). Приведены фото и блок-схемы установки. Указывается, что несмотря на прерывность работы хроматографич. установки ее можно применять для целей автоматич. регулирования или для управления (через счетно-решающую машину) процессом, так как время цикла достаточно мало. Установка калибруется пропусканием через нее газовых смесей известных конц-ий. И. Ихлов

62752. О влиянии некоторых факторов на калибровочную кривую высокочастотного концентратомера. Я н о, В а д а (高周波濃度計の應答曲線におよぼす二,三の變數の影響について．矢野武夫，和田健），化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 8, 426—433 (японск.; рез. англ.)

ВЧ-концентратомер имеет много положительных качеств для автоматич. контроля и регулирования конц-ии, однако нелинейность шкалы и ограниченные пределы измерения являются его недостатками. С целью улучшения характеристик прибора на водн. р-рах HCl и KCl были исследованы зависимость между формой калибровочной кривой и напряжением питания и влияние погружения Pt-проволоки, метода измерения, формы и размеров ячейки на измерение. Оказалось что: 1) при увеличении напряжения питания увеличивается выходной ток и чувствительность прибора без нарушения стабильности тока; 2) приближая зависимость частота — выходной ток к линейной, можно повысить линейность шкалы в области высоких конц-ий; 3) соответствующим выбором метода измерения, формы и размеров ячейки можно получить желаемую форму калибровочной кривой. З. Хаимский

62753. Экспериментальные исследования работы автоматического газоанализатора на мартеновской печи. К и р м а л о в Л. А. В сб.: Теплоэнерг. приборы и регуляторы, М.—Л., Машгиз, 1956, 216—225

Исследована возможность использования электрич. термокондуктометрич. газоанализатора ГЭ-51 ЦЛА для определения CO_2 в отходящих газах мартеновской печи. Приводятся схема установки прибора и описание отдельных элементов газозаборного устройства. Совпадение показаний прибора и анализов, проводимых на аппарате Орса, в пределах $\pm 0,5 \div 0,7\%$ CO_2.

М. Людмирский

62754. Критический обзор автоматических титраторов. II. Пакем Хитчкокс (A critical survey of automatic titrators. 2. Packham «R» F., Hitchcox G. I.), Manufact. Chemist., 1956, **27**, № 10, 406—410 (англ.)

Описываются автоматич. титровальные установки (АТУ) различных фирм. АТУ типа «К» фирмы Beckman позволяет производить потенциометрич. титрование пробы в диапазоне от 0 до 14 pH. Установка стаканчика с пробой на место автоматически включает АТУ. Титрующий реагент подается через электромагнитный клапан, включаемый с перерывами. Длительность перерыва в подаче реагента увеличивается с приближением к конечной точке и становится равной бесконечности, когда разность потенциалов электродов, опущенных в измеряемую жидкость, становится равной заданной. Измерение разности потенциалов производится электронным устройством. АТУ типа «M-4910» фирмы Doran имеет два диапазона 0—10 и 4—14 pH. Подача титрующего реагента производится через два наконечника, расход через которые может быть установлен от 2 *мл/сек* до 0,2 *мл/мин*. Обычно расход через один наконечник устанавливается большим, а через второй меньшим. При приближении к конечной точке сначала автоматически выключается подача реагента через один, а затем через второй наконечник. Контроль процесса титрования производится по прибору, установленному на панели АТУ. По этому же прибору производится установка напряжений, при которых должны срабатывать электромагнитные клапаны. АТУ «модель 24» фирмы Electronic Instruments пригодна для объемного и кулометрич. титрования. При объемном титровании 3-позиционный клапан обеспечивает большую и малую (0,2 *мл/сек*) скорости подачи титрующего реагента и прекращение его подачи. При кулометрич. титровании электролит разлагается током и измеряется кол-во тока, необходимое для достижения конечной точки. Нормально сила тока 1*a*. При приближении к конечной точке сила тока уменьшается до 0,1 *a* и при достижении конечной точки ток прекращается. Кол-во тока измеряется интегрирующим счетчиком. АТУ фирмы Pye работает от стандартного pH-метра. В остальном этот прибор подобен АТУ типа «M-4910». АТУ «Рекордматик» фирмы Dow автоматически снимает всю титрационную кривую зависимости потенциала р-ра от кол-ва титрующей жидкости, подаваемой 50-*мл* шприцем, приводимым в движение электромотором. Для того, чтобы уменьшить динамич. погрешность измерения, моторы, приводящие в движение шприц и диаграммную бумагу, автоматически выключаются, если напряжение разбаланса потенциометра превышает 5 *мв*. Вторичный прибор позволяет отсчитывать объем поданной жидкости с точностью до 0,02 *мл* и разность потенциалов с точностью 2 *мв*. В АТУ «Аналматик» фирмы Baird and Tatlock конец титрования определяется по току деполяризации, пропорциональному избытку добавляемого реактива Фишера. По мере приближения к конечной точке уменьшаются добавляемые порции реактива и увеличивается время между внесением этих порций. При увеличении этого времени до 10 сек. процесс титрования автоматически прекращается. Воспроизводимость титрования лучше, чем 0,05 *мл* титрующего реактива в 5 *мл* р-ра. Ток деполяризации усиливается полупроводниковым усилителем для управления релейной системой, регулирующей подачу реактива. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 31189.

И. Ихлов

62755. Автоматический пробоотборник для отбора проб из потока пульпы при ширине пульпопровода до 2200 *мм*. Чернобай Д. Г., Цветн. металлы, 1956, № 2, 84—87

Описывается автоматич. пробоотборник, предназначенный для отбора проб из потока пульпы при ширине пульпопровода 2200 *мм* при любой скорости потока с отбором пробы в течение 5 сек. через каждые 20 мин.

М. Людмирский

62756. Пробоотборник управляет потоками, несущими твердые частицы. Леонард (Sampler handles solids-carrying streams. Leonard E. F.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 12, 218, 220 (англ.)

Устройство для отбора проб из потока, несущего взвешенные частицы твердых в-в, состоит из цилиндрич. резервуара емк. 4 *л* и двух труб: переливной медной (I), диам. 3/8″, соединенной с бутылью для проб, и сифонирующей медной (II), диам. 1/2″, соединенной с основным потоком. Переливная труба и колено сифона размещены на равной высоте от дна упомянутого цилиндра. Устройство действует следующим образом. Насос подает суспензию из основного потока в резервуар, заполняя его до уровня труб. Через трубу I суспензия переливается в бутыль для проб и одновременно через трубу II возвращается в основной поток, прерывая поток по трубе I. Устройство работает автоматически, легко регулируется и нуждается примерно один раз в неделю в очистке резервуара от отстоявшейся грязи.

Л. Михайловский

62757. Устройство и действие системы регулирования газового потока. Швент, Мак-Грегор, Расселл, Бернс (Installation and operation of a gas flow control system. Schwent G. V., McGregor W. K., Russell D. W., Burns Lee F.), ISA Journal, 1956, **3**, № 12, 499—502 (англ.)

62758. Комплексная механизация и автоматика управления котельными малой и средней мощности. Дубинин А. А., Фридман М. С. (Комплексна механізація і автоматика управління котельних малосередньої потужностей. Дубінін А. А., Фрідіман М. С.), Автоматика. АН УРСР, 1956, № 4, 90—93 (укр.; рез. русск.)

62759. Автоматическое регулирование в холодильных установках. Гиларди (Le reglage automatique des appareils frigorifiques. Ghilardi F.), Rev. prat. froid, 1955, **11**, № 21, 54—57; № 22, 45—48 (франц.)

Приводится обзор различных элементов регулирования, подлежащих автоматизации в связи с требованиями, предъявляемыми к холодильным установкам. Описывается метод регулирования т-ры охлаждаемого объема в холодильниках компрессорного типа посредством термоманометрич. датчиков и приводятся последние достижения в их конструкции. Даются практич. указания по монтажу и регулировке датчиков. Рассматривается вопрос о поддержании требуемой относительной влажности и указывается на важную, с этой точки зрения, роль характеристики испарителя. Даются практич. указания по защите электродвигателя и методам удаления инея. Подробно рассматривается вопрос о регулировании процесса испарения и описывается ряд возможных методов.

А. Виноградов

62760. Автоматизация подогревателя. Меклер (How to instrument a heater. Mekler L. é.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 9, 323—329 (англ.)

Основными регулируемыми параметрами в подогревателе (П) являются: а) расход и т-ра подогреваемого в-ва на входе в П; б) давление на выходе из П; в) перепад давлений на П; г) кол-во и качество топлива; д) т-ра подогреваемого в-ва на выходе из П. Расход в-ва на

входе в П может регулироваться вручную, если в процессе подогрева не происходит изменение фазы. В противном случае процесс становится нестабильным и требует автоматич. регулирования расхода. Давление на выходе из П можно не регулировать, если выход П соединен с аппаратом, где поддерживается постоянное давление. Регулирование подачи топлива осуществляется путем воздействия регулятора т-ры на регулятор расхода топлива или на регулятор давления топлива. При применении в качестве топлива смеси хвостовых газов с природным газом необходимо поддерживать постоянной теплотворную способность смеси. В некоторых случаях можно регулировать состав смеси по ее уд. весу. При отсутствии закономерности между уд. весом газа и его теплотворной способностью применяются калориметры. Необходимо обеспечение равномерного распределения топлива между всеми горелками. В случае жидкого топлива необходимо автоматически регулировать т-ру топлива, для чего желательна 2—3-кратная циркуляция топлива в топливной магистрали и в линиях подачи топлива к форсункам. Расход пара к форсункам поддерживается регулятором расхода, заданное значение которого устанавливается регулятором т-ры одновременно с регулятором расхода или давления топлива. Процесс горения регулируется по содержанию O_2 в топочных газах. Рекомендуется воздействовать на заслонки, управляющие подачей воздуха в топку, так как при воздействии на заслонку в дымоходе возможен прорыв пламени в помещение (в случае нарушения герметичности труб и попадания в-ва в топку). Показана конструкция установки термопары для измерения поверхностной т-ры труб П. Обсуждаются преимущества и недостатки автоматич. регулирования процесса в П. Значения некоторых параметров не рекомендуется выносить на общий щит управления для того, чтобы заставить оператора чаще бывать около П и наблюдать за ним. И. Ихлов

62761. Регулирование промысловых компрессоров. Кемпбелл (Control of field booster compressors. Campbell John M.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 86, 78—79 (англ.)

Приводится принципиальная схема контроля, автоматич. регулирования и аварийной защиты газовых компрессоров. Система аварийной защиты срабатывает при чрезмерном: а) повышении давления на линии нагнетания, б) понижении давления во всасывающей линии, в) повышении т-ры охлаждающей воды, г) повышении уровня жидкости в скруббере на входе в компрессор. Во всех этих случаях заземляется магнето газового двигателя. И. Ихлов

62762 П. Метод и прибор для регулирования уровня псевдоожиженных сыпучих материалов (Method and apparatus for controlling a fluidized solid mass) [National Coal Board]. Англ. пат. 723653, 9. 02. 55

Патентуется емкостной датчик для измерения и регулирования уровня или плотности сыпучих материалов, находящихся во взвешенном состоянии. Для регулирования уровня электрод датчика помещается внутри бункера на заданном уровне так, что нормально электрод только слегка погружен в измеряемую массу. Изменение уровня материала вызывает изменение емкости электрода по отношению к стенкам бункера, что вызывает разбаланс измерительной мостовой схемы. Напряжение разбаланса усиливается и, через пневматич. реле, управляет поршневым исполнительным механизмом, переставляющим задвижку на линии выдачи материала из бункера. При регулировании плотности взвеси электрод устанавливается так, чтобы он был полностью погружен в материал, и сигнал разбаланса воздействует на подачу газа в низ бункера. Электрод непрерывно очищается струей инертного газа. И. Ихлов

62763 П. Регуляторы расхода. Мур (Flow controllers. Moore Coleman B.) [Moore Products Co.]. Канад. пат. 509503, 25.01.55

Патентуется регулятор расхода прямого действия с сильфоном, измеряющим перепад давления на дроссельном устройстве и непосредствнно воздействующим на регулирующий клапан, отличающийся конструкцией связи чувствительного элемента и клапана и наличием дополнительного чувствительного элемента, воспринимающего перепад давлений на регуляторе в целом. И. Ихлов

62764 П. Мерник для жидкостей. Массардье (Appareil destiné à la distribution dosimétrique de tous fluides. Massardier Louis). Франц. пат. 1110205, 9.02.56

Калиброванный бак, на верхней крышке которого имеется смотровой колокол с отверстиями для выхода воздуха ,оборудован поплавком — клапаном, закрывающим при подъеме отверстия для выхода воздуха. Краны на входной и выпускной трубе связаны рычагами, так что при открытии одного из них второй закрывается. При заполнении, которое осуществляется насосом или самотеком, избыток жидкости уходит через переливную трубу. Мерник может применяться для порционной дозировки любых жидкостей. З. Хаимский

62765 П. Стеклянный электрод — измерительная цепь. Требге (Glaselektroden — Meßkette. Trebge Eckart). Пат. ГДР 11488, 14.04.56

Патентуется конструкция устройства для измерения pH р-ров, в котором объединены измерительный стеклянный и сравнительный электроды. Ю. Петрова

62766 П. Устройство для измерения вязкости и расхода вязких жидкостей. Даймлер (Vorrichtung zur Messung der Viskosität und Strömungsgeschwindigkeit zäher Flüssigkeiten. Daimler Berthold) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 948925, 6.09.56

Обычные расходомеры постоянного перепада с центровкой поплавка за счет его вращения пригодны только для чисел $Re \geqslant 10$, а при механич. центровке при $Re \geqslant 1$. Предлагается поплавок расходомера делать в виде двух соединенных между собой конусов, площадь максим. сечения которых $>45\%$ среднего сечения расходомерной трубки. Образующая нижнего конуса образует со стенкой трубки угол от 6 до 9°, а верхнего от 30 до 80°. Центр тяжести поплавка должен находиться ниже плоскости максим. сечения на величину $\geqslant 50\%$ максим. диаметра. Для увеличения чувствительности, между обоими конусами может быть участок со стенками, параллельными стенкам трубки. Такой поплавок хорошо центрируется и ведет себя очень спокойно даже в очень вязкой жидкости. Для измерения вязкости через трубку прибора при помощи шестеренчатого насоса прокачивается исследуемая жидкость со скоростью 0,15, *см/сек*. Приведен пример применения такого прибора, в котором изменение вязкости на 2500 *спуаз* вызывает перемещение поплавка на 500 *мм* длины трубки. Шкала прибора линейна и точность отсчета составляет 1%. И. Ихлов

См. также: Определение плотности 62415. Измерение температуры 62031. Регулирование температуры при стерилизации пива 62410. Измерение величины pH 60978, 61177. Приборы для измерения крепости спирта 62398. Регулирование влажности бумаги 62246. Регулирование электролитической ванны 61178. Автоматизация процессов нанесения защитных покрытий 61180. Приборы для контроля сточных вод 61372—61374. Контрольно-измерительные приборы в газовой промышленности 61435. Контрольно-измерительные приборы на целлюлозно-бумажном предприятии 62244. Автоматизация сахарного завода 62372

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

62767. **Меры предупреждения несчастных случаев на производствах. Эберт** (Maßnahmen zur Verhütung von Betriebsunfällen. Ebert A.), Chimia, 1956, **10**, № 10, 235—237 (нем.)

62768. **Общие меры защиты при работе с радиоактивными веществами. Дримуш, Кемил** (Măsuri generale de protecţie la lucrul cu substanţe radioactive. Drimuş, I., Camil J.), Rev. chim., 1956, **7**, № 11, 639—646 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассматриваются особенности планировки и оборудования лабораторий, предназначенных для работы с радиоактивными в-вами. Описаны основные методы защиты от излучения. В. Левин

62769. **Обзор промышленных ядов и физических факторов, действующих на кровь и кроветворные органы. Квитте** (Überblick über die Wirkung gewerblicher Gifte und physikalischer Einflüsse auf das Blutsystem. Quitte Ch.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1957, **7**, № 2, 29—36 (нем.)

Описано влияние на кровь и кроветворные органы некотрых промышленных ядов (Pb, Hg, AsH_3, Mn, Cr, C_6H_6 и его гомологов, нитро- и амидосоединений, хлорированных углеводородов, CS_2, H_2S, CO, Sb, Tl, HCN) и физ. факторов (рентгеновских лучей, радиоактивных в-в, низких т-р). Рекомендуется проведение обследования состояния здоровья работающих в соответствующих произ-вах с подробным исследованием картины крови, систематич. контроль состояния крови (в случае ядов с лейкотоксич. действием его следует проводить через каждые 14 дней или 12 недель в зависимости от токсичности яда). При прекращении работы в данном произ-ве необходимо производить медицинское обследование рабочего. В случае возможности последействия (бензол и его гомологи, радиоактивные в-ва, рентгеновские лучи) контроль крови необходимо проводить не менее, чем в течение года после прекращения работы. К. Никонова

62770. **Техника безопасности и гигиена труда на цементных заводах. Арана-Аиспуруа** (Seguridad e higiene en las fabricas de cemento. Arana Aizpurua Pedro de), Rev. industr. y fabril, 1955, **10**, № 111, 682—686 (исп.)

Изложены мероприятия по технике безопасности на цементных з-дах: борьбе с пожарами, защите от электрич. тока, предохранительным приспособлениям. Перечислены санитарно-гигиенич. мероприятия и приведена статистика несчастных случаев. Начало статьи см. РЖХим, 1956, 77091. С. Глебов

62771. **Контакт со свинцом и свинцовая интоксикация. Минден, Опиц** (Bleiexposition und Bleiintoxikation. Minden H., Opitz H.), Arch. Gewerbepathol. und Gewerbehyg., 1957, **15**, № 3, 230—235 (нем.)

Для выявления ранних признаков хронич. отравления Pb приведены кривые содержания гемоглобина, эритроцитов, базофильной зернистости, Pb в крови, порфирина в моче у клинических здоровых рабочих, имеющих контакт с Pb (обследовано 219 человек), и больных с Pb-интоксикацией (обследовано 56 больных). Для Pb-интоксикации, по мнению авторов, характерно содержание: Hb $<77{,}5\%$, эритроцитов $<4\ 380\ 000$, базофильно-зернистых эритроцитов $>4{,}5‰$, Pb в крови $>74\ \gamma\%$, порфирина в моче $>100\ \gamma\%$. К. Никонова

62772. **Смертельный случай острого отравления кадмием. Бауэр, Ле-Скао** (Un cas mortel d'intoxication aiguë par le cadmium. Bauer, LeScao), Arch. malad. profess., 1956, **17**, № 1, 93—94 (франц.)

Описан смертельный случай острой интоксикации аэрозолем CdO, происшедшей при удалении прокаливанием слоя Cd с катода ванны для кадмирования. У пострадавшего отмечен рассеянный бронхит, бронхопневмония, отек легких; отравление протекало при явлениях резко выраженной одышки, частом нитевидном пульсе, понижении т-ры тела. На основании анализа всех известных случаев острого отравления аэрозолем Cd указано, что смертность при них достигает 17%. С. Яворовская

62773. **О фторсодержащих галогенизированных углеводородах. Флик** (Über fluorhaltige Halogenkohlenwasserstoffe. Flick K.), Zbl. arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1954, **4**, № 6, 164—166 (нем).

Освещаются вопросы охраны труда и техники безопасности. В. Савельев

62774. **Врачебно-судебное и токсикологическое исследование двух случаев смертельной интоксикации динитроортокрезолом** (DNOC) **сельскохозяйственных рабочих. Герман, Тома, Ван-Хекке** (Etude médico-légale et toxicologique de deux cas d'intoxication mortelle par le dinitro-ortho-crésol (DNOC) chez des ouvriers agricoles. Herman M., Thomas F., Van Hecke W.), Ann. méd. légale et criminol., 1956, **36**, № 5, 247—256 (франц.)

Описаны два случая отравления аэрозолем 0,5%-ного р-ра динитроортокрезола (I) в воде. Приведены подробная клинич. картина и результаты вскрытия. У пострадавших наблюдались жажда, обильный пот, одышка, кома, через несколько часов наступала смерть. Величина смертельной дозы 2—5 *г*. Перечислены наиболее удобные для токсикологич. исследований способы обнаружения **I**. Описан метод колич. определения **I** в биологич. материалах: **I** извлекают бутаноном -2 или сначала петр. эфиром, иногда после предварительной обработки 2 н. NaOH (кровь, внутренние органы). **I** определяют спектрофотометрически в 1%-ном NaOH. Максимум абсорбции 370 *мμ*. Закон Ламберта — Бера применим для конц-ий **I** 0,5—20 γ/*мл*. Из приведенных таблиц следует, что наибольшее содержание **I** обнаружено в коже, волосах, крови и моче. В печени и селезенке найдены следы **I**, в мозгу и содержимом желудка **I** не обнаружен. С. Яворовская

62775. **Исследования по вопросу о нарушениях функций печени от воздействия этоксилсодержащих литьевых смол и их отвердителей. Брейль, Крёпфли** (Untersuchungen zur Frage der Leberschädigungen durch Aethoxylin — Gießharze und deren Härter. Breil H., Kröpfli P.), Z. Unfallmed. und Berufskrankh., 1956, **49**, № 4, 251—255 (нем.)

Приведены результаты повторного исследования функции печени (определение γ-глобулина, билирубина, порфирина крови; пробы: тимоловая, бромульфалеиновая, Таката, галактозой) у 17 работающих с этоксилсодержащими литьевыми смолами и их отвердителями (I). В 4 случаях обнаружено несколько повышенное содержание γ-глобулина при нормальных физиологич. значениях других показателей. Ни у одного из 10 вновь обследованных рабочих (пробы: тимоловая, Таката, Вельтмана, определение билирубина), имеющих контакт с I, признаков нарушения функции печени не обнаружено. Полагают, что опасность повреждения печени **I** при проведении соответствующих защитных мероприятий очень мала. К. Никонова

62776. **Гигиеническая оценка условий труда и оздоровительные мероприятия при изготовлении моче-**

вино-формальдегидных смол. Штромберг М. С., Гигиена и санитария, 1956, № 7, 45—47

При гигиенич. обследовании произ-ва мочевино-формальдегидных смол установлено, что технологич. процессы в основном механизированы и ведутся под вакуумом; загрузка фталевого ангидрида, перемешивание бутанольного р-ра производятся вручную. Отмечены грубые нарушения правил техники безопасности (мытье полов и рук бутанольным р-ром). Средние конц-ии бутанола в зоне дыхания у реактора оказались ниже предельно допустимой; конц-ии фенола в отделении разлива в 1,5 раза превышали допустимые нормы. Анализ заболеваемости с временной утратой трудоспособности не выявил заметных нарушений здоровья работающих. Рекомендуется полная механизация и гермегизация производственных процессов, рационализация вентиляции, систематич. ремонт аппаратуры, постоянный контроль выполнения правил техники безопасности, обеспечение рабочих индивидуальными защитными приспособлениями, периодич. медицинские осмотры с участием терапевта, невропатолога, дерматолога, ларинголога, окулиста. К. Лобанова

62777. Несчастные случаи при переработке химического сырья. Штрунц (Gefahren bei der Verarbeitung chemischer Rohstoffe. Strunz W.), Prakt. Chem., 1956, **7**, № 12, 395—398 (нем.)

Рассмотрены некоторые виды хим. сырья, при работе с которыми возможны несчастные случаи, связанные с изменениями, происходящими в составе сырья при его хранении и переработке (возникновение токсичности и взрывоопасности). Упомянуты соединения Ag, Hg, нитросоединения, металлич. Na и Cd, хромовая к-та, перманганат K, аммиак, Se, плавиковая к-та, хлорированные углеводороды, алифатич. и ароматич. амины и др. М. Фишбейн

62778. Задачи, стоящие перед техникой, применительно к решению проблемы воздухоочистки. Людер (Die Aufgaben der Verfahrenstechnik bei der Reinhaltung der Luft. Lüder H.), Chem.-Ingr.-Techn., 1957, **29**, № 3, 143—151 (нем.; рез. англ., франц.)

62779. Значение двуокиси серы как атмосферного загрязнения. Мак-Кейб (Significance of sulfur dioxide as an air contaminant. McCabe Louis C.), Proc. Amer. Power Conf., 1956, **18**, Chicago, Ill., (1956), 201—205 (англ.)

Приведены данные о содержании в атмосфере промышленных районов SO_2 и продуктов ее окисления и восстановления (SO_3, H_2SO_4 и H_2S). Проблема синергизма в действии этих в-в в настоящее время еще не решена. Установлено, что присутствие SO_2 в атмосфере в конц-ии 0,1—0,2 *мл/м³* необходимо для нормального роста растений, при меньших конц-иях рекомендуется их окуривание. Конц-ии $SO_2 > 0{,}25$ *мл/м³* в период роста причиняют растениям вред. Для людей в качестве предельно допустимых конц-ий предложены (в *мл/м³*): для SO_2 10, для SO_3 1, для H_2SO_4 10, для H_2S 20. При кратковременном воздействии смертельной конц-ией является 400—500 *мл/м³*. Описан характер токсич. действия SO_2, заболеваемость населения промышленных районов конъюнктивитом, бронхитом и фарингитом; меры, проводимые в Канаде и США для ограничения выбросов SO_2 в атмосферу. К. Кокорина

62780. Загрязнение воздуха выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания. Вильке (Die gesundheitlichen Schädigungen in der Luft durch die Auspuffgase der Verbrennungsmotoren. Wilke Wilhelm), Motortechn. Z., 1957, **18**, № 1, 13 16 (нем.)

Установлено, что в зависимости от вида двигателя внутреннего сгорания, марки горючего, условий работы двигателя в выхлопных газах содержалось (в об. %): CO 0,1—10, CO_2 4,3—13, O_2 0,1—14; окислов азота до 0,05. В меньшем кол-ве обнаружены SO_2, альдегиды, O_3, несгоревшие углеводороды (в том числе канцерогенные). Приведен график биологич. эффекта при совместном действии CO и CO_2. Для уменьшения вредного действия выхлопных газов рекомендуют регулярный контроль за исправностью двигателей, применение катализаторов, способствующих окислению CO и углеводородов (гопкалит, сплавы Pt); приведена конструкция установки для каталитического окисления. При применении этилированного бензина содержание Pb в атмосфере не должно превышать 150 γ/*м³*. К. Никонова

62781. Обеспечение чистоты воздуха пылеуловителями. Дорман, Шиндлер, Галлер (Dust collectors assure clean air. Dohrmann H. C., Schindeler J. W., Gallear C. A.), Plant, 1956, **14**, № 4, 44—47 (англ.)

Рассмотрены следующие вопросы: выбор оптимальной конструкции пылеуловителя (П); разработка проектного задания на установку П; эксплуатация П с максим. эффективностью. Для составления проектного задания следует определить точный объем газа в рабочих условиях и дисперсный состав взвешенной в газе пыли, а также режим работы технологич. агрегата, обслуживаемого П. Сильное влияние на работу П оказывают входные газоходы, проектируемые часто независимо от П. Необходимо по возможности избегать поворотов в газоходах, а при их неизбежности обязательно снабжать последние системой газораспределительных лопастей. Правильная эксплуатация П включает: работу только при запроектированном расходе газа; отсутствие подсосов воздуха (особенно для циклонов); недопустимость переполнения бункеров уловленной пылью; возможность изменения режима эксплуатации П при нарушении технологич. условий работы обслуживаемого им агрегата. Ю. Скорецкий

62782. Метод пылевого пятна для оценки эффективности воздухоочистителей. Уитби, Алгрен, Джордан (The dust spot method for evaluating air cleaners. Whitby K. T., Algren A. B., Jordan R. C.), Heat. Piping and Air Condit., 1956, **28**, № 11, 151—157 (англ.)

Проверка эффективности устройств для очистки воздуха от пыли производится одним из 3 методов: 1) весовым, 2) счета числа частиц, 3) сравнения оптич. свойств пылевого пятна, оставляемого пробой воздуха при фильтрации ее через какую-либо среду. Только при гомог. дисперсности пыли эти три метода дают сходные результаты. При обычно широком разнообразии дисперсного состава пыли методы дают совершенно различную оценку. Так, при испытании висцинового фильтра эффективность его была установлена (в %): по весу 53, методом пылевого пятна 14 и счетным методом 0,4. Приведены результаты оценки принятого Бюро Стандартов США метода пылевого пятна для измерения степени очистки воздуха. Установлено, что для получения точных результатов измерения важную роль играют тип фильтрующей среды, конструкция оптики фотометра и природа пыли. Стеклянное волокно и фильтры «миллипор» значительно лучше, чем бумажные хим. фильтры. Описан усовершенствованный по данным исследования фотометр. Ю. Скорецкий

62783. Проблема борьбы с запахами. Джослин (The odor problem here are several ways to approach solution. Josleyn H., Nye), Nat. Provisioner, 1956, **135**, № 26, 12—14, 19 (англ.)

Борьба с неприятными и вредными запахами отходящих газов промышленных предприятий осуществляется применением поглотительных устройств, введением маскирующих ароматич. в-в или в-в, взаимодействующих с неприятно пахнущими соединениями, что сопровождается устранением запаха. Описано устройство кол-

пачковой и насадочной поглотительных колонн, работающих по противоточной схеме и распылительных поглотителей, в которых неприятно пахнущие в-ва поглощаются из газов распыляемой водой или другими поглотителями. Приводится описание опытной установки для изучения методов дезодорации воздуха и отходящих газов. А. Кононов

62784. **Предупреждение пожаров на сернокислотных заводах. Мэкриш** (Prevenirea incendiilor la fabricile de acid sulfuric. Măcriş V.), Paza contra incendiilor, 1957, № 3, 3—5 (рум.)

Рассмотрены причины и меры предупреждения пожаров, возникающих при размоле, сушке и обжиге пирита и очистке SO_2 в произ-ве H_2SO_4 по камерному и контактному способам. З. Хаимский

62785. **Автоматическое тушение пожаров в вентиляционных установках. Жданов С.,** Пожарное дело, 1956, № 6, 19—20

Описано устройство, обеспечивающее подачу сигнала тревоги, выключение двигателя вентилятора, закрытие заслонки в трубопроводе и подачу пара в воздуховод, в котором возник пожар. Устройство просто по конструкции и может быть изготовлено на любом предприятии. М. Фишбейн

62786. **Характеристика пен, применяемых для тушения пожаров. Тьюв, Питерсон** (Characterization of foams for fire extinguishment. Tuve R. L., Peterson H. B.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 11, 2024—2030 (англ.)

Описаны метод и аппаратура для определения вязкости или текучести пен, способности их растекаться по поверхности горящих объектов, эффективности действия при инжектировании их под поверхность горящей жидкости и пр. М. Фишбейн

62787. **Размер частиц и коэффициент полезного действия сухих порошков. Херд, Грегстен** (Particle size and the effeciency of dry powders. Hird D., Gregsten M. J.), Fire Protect., 1956, **19**, № 193, 766 (англ.)

Показано, что к. п. д. применяемых для тушения пожаров сухих порошков зависит от размера частиц, скорости движения струи и от соотношения порошок: :инертный газ. Рекомендуется применение мелкодисперсных порошков, обладающих большим к. п. д. Г. Дикарева

62788. **Предосторожности при работе с резиновым клеем. Тучек** (Pozor při práci s gumobenzolovým lepidlem. Tuček Ota), Bezpečn. a hyg. práce, 1957, **7**, № 3, 95 (чешск.)

При употреблении на обувных и кожевенно-галантерейных предприятиях резинового клея, приготовленного на бензоле, следует принимать меры пожарной безопасности, поскольку пары бензола образуют с воздухом взрывчатую смесь. Е. Стефановский

62789. **Об эксплуатации сосудов, работающих под давлением. Жиляев А. В.,** Безопасность труда в пром-сти, 1957, № 3, 13—15

Рассмотрены основные причины аварий сосудов. М. Фишбейн

62790 К. **Методические указания по вопросам техники безопасности, противопожарной технике и строительной части в дипломных проектах и работах. Волков П. Я., Гладких П. А., Соловьев Н. В., Толчинский С. С.,** Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1957, 15 стр.

62791 К. **Техника безопасности при эксплуатации нефтеперерабатывающих атмосферных трубчатых установок. Фридман Е. Е. М.,** Гостоптехиздат, 1957, 44 стр., илл., 1 руб.

62792 Д. **Гигиеническая оценка условий труда при производстве и применении изоляционных материалов, содержащих силикаты (стеклянное волокно и шлаковая вата). Матыцкая В. С.** Автореф. дис. канд. мед. н., Гос. ин-т усоверш. врачей им. С. М. Кирова, Л., 1957

62793 П. **Способ борьбы с пылью. Штро, Зуттер** (Verfahren zur Bekämpfung von Staub. Stroh Rudolf, Sutter Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 943666, 24.05.56

Патентуется способ предупреждения пылеобразования путем увлажнения материалов водн. р-рами амида акриловой к-ты. Я. Дозорец

См. также: Отравление 61121. Токсичность 62224. Цементная пыль 61295; пылеулавливающие установки 62665. Воспламеняемость: смеси NH_3 с воздухом 61079; углей 61394. Взрывоопасность нитрозилперхлората 60306. Противопожарные мероприятия в произ-ве HNO_3 61039.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Inc.

ielle

er-
éca-

ques
863,

Co,

Co.
2173
Co.

1857
ff-
053,

2734

rp.

1920

1052

Co.

Co.

ıt-

Fab-
1671

Deu-
). H.

F.

ituut

td.

2115

2606
51945

XUM

Технический редактор *Т. П. Поленова*

Подписано к печати 29.X. 1957 г. Тираж 4600 Формат бумаги 84×108[1]/16 Зак. 2049
Печ. л. 46,33 Бум. л. 14[1]/8 Уч.-изд. л. 84,8

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 28 р. 80 к.

Printed in the USSR